

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

RAFAEL GUELFY FRIZZO

**PIROPLASTICIDADE EM CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO
ALBITA - FELDSPATO POTÁSSICO – CAULIM**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade do Extremo Sul
Catarinense – UNESC, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin.

**CRICIÚMA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F921p Frizzo, Rafael Guelfi.

Piroplasticidade em cerâmica de composição
albita - feldspato potássico - caulim / Rafael
Guelfi Frizzo. - 2018.

101 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do
Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Criciúma, 2018.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

1. Piroplasticidade. 2. Cerâmica triaxial. 3.
Feldspato potássico. 4. Feldspato sódico. 5.
Caulim. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.14

Rafael Guelfi Frizzo

Piroplasticidade em cerâmica de composição albita-feldspato sódico-caulim.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 02 de fevereiro de 2018.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Michael Peterson

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin pelo apoio, cuidado, dedicação e orientação durante a execução deste trabalho, e pelo grande ser humano que ele é. Muito Obrigado!

Agradeço a todos os colegas do mestrado. Em especial ao Alexandre Zaccaron pelo imenso apoio e parceria durante este período.

Também ao André Comin, que igualmente foi parceiro e colega e contribuiu para atravessar esta empreitada.

Agradeço (muitíssimo) ao pessoal do laboratório. Especialmente ao colega Leandro Sachet Colombo pela imensa ajuda e dedicação na execução dos ensaios laboratoriais. MUITO OBRIGADO!

Também a Danila. Obrigado! E, aos demais colegas do laboratório, da mesma forma.

Agradeço a instituição UNESC. A CAPES/CNPq/FAPESC.

Agradeço aos colegas de trabalho da COOPEMI (especialmente Wagner, Grasi, Agnaldo e Marcelo), ao presidente Bili, ao Amarildo e ao sr. Odemar. Por compreenderem e permitirem minha busca pelo conhecimento.

Agradeço também, de forma muito especial, ao sr. Sérgio Pagnan pelas oportunidades que ele me propiciou. Obrigado!

Obrigado também ao geólogo Prof. Dr. Márcio Luiz Geremias, e a todos os demais professores que tive durante este mestrado. Também ao colega geólogo Dr. Helio C. M. Lengler.

Por fim, agradeço ao amigo Gabriel Egger, por sempre ouvir minhas ladainhas, e ao grande e eterno parceiro, o geólogo Norberto Rieck Jr.

*“Há muitas possibilidades na
mente do principiante, mas poucas
na do perito”*

Shunryu Suzuki

RESUMO

A implementação do ciclo de queima rápida foi uma das principais razões para o crescimento do setor de revestimentos cerâmicos nas últimas décadas. Com o aumento na produção de porcelanatos, e de peças cada vez maiores, com menor espessura, formatos retangulares e com ciclos térmicos acelerados, aliado à utilização de fundentes enérgicos e matérias-primas não plásticas com granulometria fina, o fenômeno da deformação pirolástica tem se tornado um problema frequente de produção. A deformação pirolástica ocorre quando, durante a queima, há a formação de abundante quantidade de fase líquida, que se torna vítrea no resfriamento, o que é comum em produtos de alta vitrificação como os porcelanatos. Este trabalho teve por objetivo determinar o efeito da variação no teor das matérias-primas sobre a ocorrência do fenômeno de deformação pirolástica em cerâmica de composição triaxial, composta por feldspato potássico (ortoclásio), feldspato sódico (albita) e caulim. Para isso foram elaboradas 10 composições, utilizando um arranjo simplex-centroide em que os vértices correspondem a 100% das matérias-primas. As matérias-primas foram estudadas individualmente por DRX, FRX e distribuição granulométrica. As composições foram prensadas a 450 kgf/cm² e caracterizadas quanto a densidade aparente e dilatométrica. Em seguida, os corpos de prova foram queimados a 1200 °C em um ciclo de 1 h e caracterizados por DRX, absorção de água, densidade aparente após a queima, retração de queima, resistência mecânica à tração na compressão diametral e piroplasticidade. Os resultados obtidos demonstraram que ambos os feldspatos afetaram significativamente o índice de piroplasticidade das composições cerâmicas, principalmente o feldspato sódico (albita). E os maiores valores de deformação pirolástica ocorreram para aquelas composições com os menores índices de absorção de água e maior resistência à tração, ou seja, as composições que formaram porcelanato.

Palavras-chave: piroplasticidade; cerâmica triaxial; feldspato potássico; feldspato sódico; caulim.

ABSTRACT

The implementation of the fast firing cycle was one of the main reasons for the growth of the ceramic tile sector in the last decades. With the increase of porcelain tile production and ever larger pieces, with smaller thickness, rectangular shapes and with faster thermal cycles, combined with the use of energetic fluxes and non-plastic raw materials with fine granulometry, the phenomenon of the pyroplastic deformation has become a frequent problem of production. Pyroplastic deformation occurs when, during firing, there is an abundant amount of liquid phase that becomes vitreous in cooling, a common feature in high-vitrification products such as porcelain tiles. This work aimed to determine the effect of the amount of raw materials on the occurrence of the pyroplastic deformation phenomenon in triaxial ceramic composition, formed by potassium feldspar (orthoclase), sodium feldspar (albite) and kaolin. For this, 10 compositions were elaborated using a simplex-centroid experimental design (DoE) in which the vertices correspond to 100% of the raw materials. The raw materials were individually studied by XRD, XRF and particle size distribution. The compositions were pressed at 450 kgf/cm² and characterized for apparent density and dilatometry. In sequence, the specimens were fired at 1200 °C in a 1 h cycle and characterized by XRD, water absorption, apparent density after firing, firing shrinkage, tensile strength in diametrical compression and pyroplasticity. The results showed that both feldspars significantly affected the pyroplasticity index of the ceramic compositions, especially sodium feldspar (albite). The highest values of pyroplastic deformation occurred for those compositions with the lowest indices of water absorption and higher tensile strength, that is, the compositions that formed porcelain tiles.

Keywords: pyroplasticity; triaxial ceramics; potassium feldspar; sodium feldspar; kaolin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1. Campos de estabilidade dos diferentes tipos de feldspatos. Área em cinza: não tem presença de feldspato; área em azul: feldspato estável em baixas temperaturas; área em rosa: feldspato estável em altas temperaturas. | 34 |
| Figura 2. Modelo de suporte refratário com os extremos retos. | 44 |
| Figura 3. Modelo de suporte refratário com os extremos chanfrados em 45°. | 44 |
| Figura 4. Fluxograma da metodologia experimental desenvolvida no trabalho. | 47 |
| Figura 5. Figura representando o modelo simplex, adotado para o planejamento experimental. Os vértices correspondem às matérias-primas puras. | 52 |
| Figura 6. Análise de fases por difração de raios X do feldspato potássico. | 60 |
| Figura 7. Análise de fases por difração de raios X da albita. | 60 |
| Figura 8. Análise de fases por difração de raios X do caulim. | 61 |
| Figura 9. Distribuição de tamanho de partícula do feldspato potássico. | 62 |
| Figura 10. Distribuição de tamanho de partícula do feldspato sódico (albita). | 63 |
| Figura 11. Distribuição de tamanho de partícula do caulim. | 64 |
| Figura 12. Dilatometria das matérias-primas. | 65 |
| Figura 13. Média dos resultados para densidade aparente após a prensagem (g/cm^3) para cada composição. | 67 |
| Figura 14. Diagrama de Pareto para a densidade aparente após prensagem (g/cm^3). | 68 |
| Figura 15. Curva de nível para a densidade aparente após prensagem (g/cm^3). | 69 |
| Figura 16. Média dos resultados para densidade aparente após a queima (g/cm^3) para cada composição. | 71 |
| Figura 17. Diagrama de Pareto para a densidade aparente após queima (g/cm^3). | 72 |
| Figura 18. Curva de nível para a densidade aparente após a queima (g/cm^3). | 73 |
| Figura 19. Média dos resultados de perda ao fogo (%) para cada composição. | 74 |
| Figura 20. Média dos resultados para retração de queima (%) para cada composição. | 75 |
| Figura 21. Diagrama de Pareto para a retração de queima (%). | 76 |
| Figura 22. Curva de nível para a retração de queima (%). | 77 |

| | |
|--|----|
| Figura 23. Média dos resultados de absorção de água (%) para cada formulação. | 78 |
| Figura 24. Diagrama de Pareto para a absorção de água..... | 79 |
| Figura 25. Curva de nível para a absorção de água (%). | 80 |
| Figura 26. Média dos resultados para resistência à tração (MPa) na compressão para cada composição..... | 81 |
| Figura 27. Diagrama de Pareto para a resistência à tração na compressão. | 83 |
| Figura 28. Curva de nível para a resistência à tração na compressão (MPa). | 84 |
| Figura 29. Média dos resultados de Índice de piroplasticidade ($\times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$) para cada composição..... | 85 |
| Figura 30. Diagrama de Pareto para o índice de piroplasticidade..... | 86 |
| Figura 31. Curva de nível para o índice de piroplasticidade ($\times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Propriedades físicas do porcelanato técnico e esmaltado. | 30 |
| Tabela 2. Série dos Plagioclásios. | 35 |
| Tabela 3. Matriz planejamento de misturas. | 51 |
| Tabela 4. Análise química por FRX das matérias-primas. | 59 |
| Tabela 5. Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente após prensagem (g/cm^3) e após a queima (g/cm^3), retração de queima (%), perda ao fogo (%), absorção de água (%), resistência à tração (MPa) na compressão e índice de piroplasticidade (cm^{-1}). | 66 |
| Tabela 6. Análise de variância para a densidade aparente após prensagem ($\times 10^{-2}$). | 68 |
| Tabela 7. Análise de variância para a densidade aparente após queima ($\times 10^{-2}$). | 71 |
| Tabela 8. Análise de variância para a perda ao fogo. | 74 |
| Tabela 9. Análise de variância para a retração após queima. | 76 |
| Tabela 10. Análise de variância para a absorção de água (%). | 79 |
| Tabela 11. Análise de variância para a resistência mecânica à tração por compressão diametral. | 82 |
| Tabela 12. Análise de variância para a deformação piropelástica ($\times 10^{-11}$). | 85 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA - Absorção de Água

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento

ASTM - American Society for Testing and Materials

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de Raios X

DTP - Distribuição de Tamanho de Partícula

FRX - Fluorescência de Raios X

IP - Índice de Piroplasticidade

IUGS - International Union of Geological Sciences

NBR - Norma Brasileira

PF – Perda ao Fogo

RLq - Retração Linear de Queima

RLS - Retração Linear de Secagem

SINDICERAM - Sindicato das Indústrias de Cerâmica para Construção e Olaria de Criciúma

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 23 |
| 2 OBJETIVOS | 27 |
| 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 27 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 29 |
| 3.1 CERÂMICA Densa PARA REVESTIMENTO | 29 |
| 3.2 PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS..... | 31 |
| 3.2.1 Argilas | 31 |
| 3.2.2 Feldspato | 33 |
| 3.2.3 Caulim | 36 |
| 3.2.4 Quartzo..... | 38 |
| 3.3 PROCESSAMENTO DE PLACAS CERÂMICAS | 39 |
| 3.3.1 Moagem..... | 39 |
| 3.3.2 Atomização..... | 40 |
| 3.3.3 Prensagem..... | 40 |
| 3.3.4 Secagem..... | 41 |
| 3.3.5 Queima | 41 |
| 3.4 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA..... | 42 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 47 |
| 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS | 48 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS | 48 |
| 4.2.1 Difração de Raios X (DRX) | 48 |
| 4.2.2 Fluorescência de Raios X (FRX) | 49 |
| 4.2.3 Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)..... | 49 |
| 4.2.4 Dilatometria | 50 |
| 4.3 PREPARAÇÃO DA FORMULAÇÕES..... | 50 |
| 4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA | 53 |
| 4.4.1 Densidade aparente após prensagem..... | 53 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS..... | 54 |
| 4.5.1 Absorção de água | 54 |
| 4.5.2 Densidade aparente após a queima..... | 54 |
| 4.5.3 Retração de queima..... | 55 |
| 4.5.4 Perda ao fogo | 55 |
| 4.5.5 Resistência mecânica à compressão diametral | 55 |
| 4.5.5 Piroplasticidade | 56 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 59 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS | 59 |
| 5.1.1 Análises química por fluorescência de raios X (FRX)..... | 59 |
| 5.1.2 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX) | 60 |
| 5.1.3 Análise de distribuição de tamanho de partícula (DTP)..... | 62 |

| | |
|---|------------|
| 5.1.4 Dilatometria..... | 64 |
| 5.2 ANÁLISES DAS FORMULAÇÕES..... | 65 |
| 5.2.1 Densidade aparente após prensagem | 66 |
| 5.2.2 Densidade aparente após queima | 70 |
| 5.2.3 Perda ao fogo | 73 |
| 5.2.4 Retração após queima..... | 75 |
| 5.2.5 Absorção de água | 78 |
| 5.2.6 Resistência mecânica à tração por compressão diametral | 81 |
| 5.2.7 Deformação piropelástica..... | 84 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 89 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 91 |
| REFERÊNCIAS..... | 93 |
| APÊNDICE(S)..... | 99 |
| APÊNDICE A – Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente após prensagem (g/cm³) e após a queima (g/cm³), retração de queima (%), perda ao fogo (%), absorção de água (%), resistência à tração (MPa) na compressão e índice de piropelastidade (cm⁻¹)..... | 101 |

1 INTRODUÇÃO

A implementação do ciclo de queima rápida foi uma das principais razões para o crescimento do setor de revestimentos cerâmicos nas últimas décadas. Produtos que antes eram queimados em ciclos de queima com duração de horas hoje são queimados em ciclos de duração média de 25 min (MAGALHÃES *et al.*, 2014).

As décadas de 1970 e 1980 marcaram um período de grande expansão no setor cerâmico na região de Criciúma. Houve, à época, um grande investimento em tecnologias e uma troca de conhecimento com outros países produtores, em especial a Itália. É neste período, no final da década de 1970, que surge, originado na Itália, o conceito de “grès-porcelanatto” (BIFFI, 1997). O termo faz referência a “grès”, que consiste em um material cerâmico com estrutura compacta, caracterizado por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante; e “porcelanatto”, que se refere às características técnicas do produto, os quais se assemelham à porcelana. De acordo com Biffi (2002), “os produtos denominados porcelanato são produtos prensados produzidos pela mistura de matérias-primas feldspáticas e argilosas. Com uma única queima e sem a utilização de esmalte ao substrato, são obtidos índices de absorção d’água muito baixos (geralmente inferiores a 0,1%)”.

No Brasil, a indústria de Revestimentos Cerâmicos Eliane foi a pioneira na fabricação de grés porcelanato não esmaltado (MENEGAZZO, 2000). Lançados na segunda metade da década de 1990, os porcelanatos originalmente eram queimados em ciclos com duração aproximada de 60 min e temperaturas de queima superiores a 1200 °C. Segundo Magalhães *et al.* (2014), mais de 20 anos depois já são almejados ciclos de queima que se aproximam dos 30 min (metade do tempo original) e temperaturas cada vez mais baixas. Tais mudanças foram motivadas pela competitividade do setor, onde um número crescente de empresas concorre em um mercado cada vez mais exigente.

Segundo dados da ANFACER, a produção de revestimentos cerâmicos no Brasil em 2015, foi de 899,4 milhões de m², para uma capacidade instalada de 1.069 milhões de m². As vendas totais atingiram 893,1 milhões de m², dos quais 816,3 milhões de m² foram vendidos no mercado interno e 76,8 milhões de m² exportados. O Brasil ocupa o segundo lugar no ranking mundial de produção de revestimentos cerâmicos, ficando atrás somente da China, que no ano de 2015 chegou à uma produção estimada de 6.300 milhões de m².

Na região de Criciúma, segundo dados do SINDICERAM, no ano de 2015, as indústrias cerâmicas produziram 83,5 milhões de m² de pisos. Para o ano de 2016 a produção foi de 86,7 milhões de m² de pisos.

A ANFACER analisa que o mercado internacional como um todo aponta para uma diminuição na velocidade de expansão dos negócios. Entretanto, ela avalia que a desaceleração da economia não será impedimento ao contínuo avanço da indústria cerâmica no mundo, com novos *players* ampliando sua participação no mercado, associado à consolidação das novas tecnologias apropriadas ao setor, bem como a crescente incorporação de conceitos de sustentabilidade.

Dentro deste panorama é essencial o investimento em pesquisa e novas tecnologias, sendo que dentre as inúmeras áreas de pesquisa, as matérias-primas têm destaque, principalmente com relação à obtenção das propriedades dos materiais cerâmicos em função da microestrutura obtida, da composição química e do processamento, sendo um fator fundamental no projeto de componentes cerâmicos. As matérias-primas utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos tradicionais, como as porcelanas, são basicamente argilas compostas por uma mescla natural de vários minerais argilosos (caulinita, montmorilonita, ilita, clorita) acompanhados de componentes acessórios de natureza diversa (feldspatos, quartzo, carbonatos, óxidos, matéria amorfa, substância orgânica). As argilas são o maior componente de uma pasta cerâmica, tendo como funções aporte de óxidos de silício e alumínio, que formarão a fase cristalina do material, além de terem comportamento plástico, facilitando a moldagem das peças e proporcionando a resistência mecânica necessária ao manuseio (BERNARDIN, 2006).

A complexidade da produção de porcelanatos em termos da natureza de suas matérias-primas tem chamado a atenção de diversos pesquisadores. Diversos estudos demonstram que ocorrem grandes variações nas propriedades pós-queima dos produtos cerâmicos em decorrência da qualidade dos feldspatos empregados.

Outro ponto importante decorre de que, com o aumento na produção de porcelanatos, e de peças cada vez maiores, com menor espessura, formatos retangulares e com ciclos térmicos acelerados, aliado à utilização de fundentes enérgicos e matérias-primas não plásticas com granulometria fina, o fenômeno da deformação piropelástica tem aumentado significativamente (MELCHIADES, 2014).

Esse é um dos problemas que mais afeta a produção de porcelanato, pois é responsável por uma deformação no material devido à presença de muita fase vítrea durante o processo de queima.

De acordo com Zanelli (2011) a deformação piroplástica ocorre quando, durante a queima, há a formação de abundante quantidade de fase líquida, que se torna vítrea no resfriamento, o que é comum em produtos de alta vitrificação como os porcelanatos.

Dessa forma, neste trabalho analisou-se como as proporções das matérias-primas influenciam sobre a ocorrência do fenômeno de deformação piroplástica em uma cerâmica composta por feldspato potássico (ortoclásio), feldspato sódico (albita) e caulim. A escolha de uma composição triaxial simples, neste caso um argilomineral do tipo caulim e dois feldspatos, um sódico e outro potássico, teve por objetivo determinar o efeito individual de cada um destes componentes sobre as propriedades tecnológicas das cerâmicas obtidas, principalmente sua deformação piroplástica. A estratégia da utilização de dois feldspatos e um caulim deve-se a que, no Brasil, os porcelanatos não são fabricados utilizando-se quartzo puro ou areias feldspáticas nas formulações, como é comum na Europa. Como resultado, os porcelanatos brasileiros são fabricados com ciclos de queima mais curtos e com menor temperatura máxima de patamar, mas resultando em maior intensidade da piroplasticidade.

As composições seguiram um planejamento experimental estatístico por misturas, sendo cada matéria-prima individual os pontos de partida, formando os vértices do espaço amostral tipo simplex com centroide (ponto central do experimento). Além da piroplasticidade, foram determinadas as densidades após prensagem e após a queima, a perda ao fogo, retração de queima, resistência mecânica por compressão diametral e a absorção de água, utilizada para determinar qual região do espaço amostral formou porcelanatos.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo determinar o efeito da variação no teor das matérias-primas sobre a ocorrência do fenômeno de deformação piropiástica em cerâmica composta por feldspato potássico (ortoclásio), feldspato sódico (albita) e caulim.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Investigar a relação entre o teor de feldspato sódico, feldspato potássico e caulim na ocorrência ou não do fenômeno de deformação piropiástica;
2. Estudar as propriedades mecânicas e físicas das formulações elaboradas;
3. Correlacionar, pelos resultados obtidos, a influência do teor de óxidos sódicos e potássicos na maior ou menor intensidade da deformação piropiástica.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CERÂMICA DENSA PARA REVESTIMENTO

Frente a grande competitividade do setor cerâmico é muito importante o desenvolvimento de produtos com características técnicas melhores, tais como baixa absorção de água e, conseqüentemente, alta resistência mecânica, que também possam agregar valores a estes produtos. O termo “revestimento” é usado genericamente tanto para os revestimentos (parede) quanto para os pavimentos (chão) cerâmicos. O mercado consumidor atual aceita esta terminologia, adotando “revestimentos cerâmicos” como uma forma geral para materiais de acabamento.

A maioria dos materiais cerâmicos são uma constituição de elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas são ou totalmente iônicas ou predominantemente iônicas mas tendo algum caráter covalente (CALLISTER, 2007). Dependendo da organização desses elementos em sua estrutura, a cerâmica pode ter possibilidades diferentes para sua aplicação.

Inicialmente, os mais importantes materiais nesta classe eram denominados "cerâmicas tradicionais", aquelas para as quais a matéria prima básica é a argila; produtos considerados como cerâmicas tradicionais são louça, porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, manilhas e, em adição, vidros e cerâmicas de alta temperatura. Recentemente, significativos progressos têm sido feitos no entendimento do caráter fundamental destes materiais e dos fenômenos que ocorrem neles que são responsáveis pelas suas propriedades. Conseqüentemente, uma nova geração destes materiais foi desenvolvida e o termo "cerâmica" tem sido tomado com um significado muito mais amplo.

Existem diferentes tipos de revestimentos cerâmicos sejam nos formatos, tipologias, mas principalmente, nas características técnicas do produto final. Assim sendo, os produtos são classificados quanto às classes de absorção de água.

Os materiais denominados de “grés” podem ser definidos como materiais cerâmicos muito compactos, constituídos por várias fases cristalinas dispersas em matriz vítrea.

A NBR 15463 estabelece os requisitos exigíveis para fabricação, marcação, declarações em catálogos, recebimento, inspeção, amostragem e aceitação de placas cerâmicas para revestimento do tipo porcelanato. Segundo a norma “porcelanatos são placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas.

Destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico”. A norma ainda faz distinção entre porcelanato técnico (absorção de água igual ou menor que 0,1%) e porcelanato esmaltado (absorção de água igual ou menor que 0,5%).

As propriedades físicas exigidas pela NBR 15463, para porcelanatos técnicos e esmaltados é resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas do porcelanato técnico e esmaltado.

| Propriedades físicas | | Unidades | Área do produto $\leq 50 \text{ cm}^2$ | | Área do produto $> 50 \text{ cm}^2$ | |
|--------------------------------|-------------------------|----------|--|------------|-------------------------------------|-------------|
| | | | Técnico | Esmaltado | Técnico | Esmaltado |
| Absorção de água | Média | % | $\leq 0,1$ | $\leq 0,5$ | $\leq 0,1$ | $\leq 0,5$ |
| | Individual (máx) | % | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,6 |
| Módulo de resistência à flexão | Média | MPa | ≥ 45 | | ≥ 45 | ≥ 37 |
| | Individual (mín) | MPa | 42 | | 42 | 35 |
| Carga de ruptura | $e < 7,5 \text{ mm}$ | N | ≥ 1000 | | ≥ 900 | ≥ 900 |
| | $e \geq 7,5 \text{ mm}$ | N | Não de aplica | | ≥ 1800 | ≥ 1500 |

Fonte: NBR 15463:2013.

As cerâmicas densas para revestimento se assemelham em parte à composição das porcelanas triaxiais tradicionais, mas o processo de fabricação é bastante distinto, principalmente quanto à etapa de queima. No caso das cerâmicas densas para revestimento, os ciclos são muito mais rápidos e as temperaturas mais baixas do que para as porcelanas (ciclos entre 12 e 24 h, temperaturas entre 1300-1400 °C). Este ciclo rápido condiciona muitas de suas propriedades finais (DE NONI, 2007). Dada a velocidade da queima as reações de fusão, cristalização e dissolução dificilmente chegam a seus estados de equilíbrio termodinâmico.

O processo de produção de cerâmica densa para revestimento consiste em diferentes etapas, como: preparação das matérias-primas (moagem e mistura), conformação (extrusão, prensagem, colagem), processamento térmico (sinterização) e acabamento (polimento e esmaltação). Cada uma destas etapas influenciará nas características do produto final.

3.2 PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas básicas utilizadas na fabricação de cerâmicas se caracterizam por uma mistura, geralmente composta por um teor variável, de argilominerais, feldspato e quartzo. Os argilominerais, que compõem esta massa, podem apresentar diferentes mineralogias, como caulinita, montmorilonita, illita, clorita, etc. Esta fração argilosa, além de apresentar comportamento plástico e facilitar a moldagem da peça, tem como função o aporte de óxidos de silício e alumínio, que formarão a fase cristalina do material.

As argilas apresentam comportamento relativamente refratário, com temperaturas de sinterização na ordem de 1200 °C, dessa forma faz-se necessária a utilização de matérias-primas complementares, de preferência com características fundentes. Para isso, são utilizados feldspatos (ou em alguns casos feldspatóides), que, na presença das argilas, formam uma fase vítrea, reduzindo a temperatura de sinterização necessária para diminuir a porosidade.

No Brasil são muito usados feldspatos sódicos (albita) e feldspatos potássicos (ortoclásio) como agentes fundentes em cerâmica. Estes diminuem a temperatura necessária para densificação dos cerâmicos (BERNARDIN, 2006).

3.2.1 Argilas

O termo “argila” é empregado com diversas conotações, podendo se referir tanto a um intervalo granulométrico quanta a um grupo específico de minerais. De modo geral, o termo “argilas” refere-se às partículas que possuem diâmetro inferior a 2 µm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (LUNA & SCHUCHARDT, 1999).

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO₄, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 µm. Os argilominerais são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (“*layer silicates*”) e “filossilicatos”.

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais feríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorskita (atapulgita) – sepiolita.

A facilidade de troca de cátions do argilomineral varia em função da concentração dos íons trocáveis e adsorvidos, da dimensão, da natureza e de seu potencial de hidratação. E são trocados internamente com diferentes energias e podem não estar ligados ao retículo cristalino pela mesma força em todos os argilominerais (GUERRA *et al.*, 2009).

A elevada área específica dos argilominerais facilita os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o estado líquido. O segundo aspecto refere-se ao potencial de expansão das camadas basais quando colocadas em contato com as águas (exceto as de camada 1:1, que não são expansivas), que além de aumentar o volume interplanar basal, facilita as reações físico-químicas de troca iônica. Como consequência destas propriedades ocorrem alterações nas propriedades de capacidade de troca catiônica e de hidratação (GUERRA *et al.*, 2009; SANTOS, 1992).

As composições químicas e mineralógicas, a granulometria, a capacidade de troca de cátions, a área superficial específica, os sais solúveis e a quantidade de matéria orgânica são as principais propriedades primárias das argilas cerâmicas (BIONDIV *et al.*, 2000).

De acordo com a forma de ocorrência e o uso, as argilas são comercialmente classificadas em diversos grupos (BRANCO, 2008):

Ball-clays – argilas sedimentares fluviais, caulíníticas, plásticas, de granulometria fina, cor cinza a preta, que se tornam brancas a bege após queima.

China-clay – argila branca, composta por caulinita, mica e quartzo, formada por alteração de feldspatos em granitos e pegmatitos graníticos, sem transporte. O nome designa os caulins beneficiados, provenientes principalmente da Cornualha (Inglaterra).

Fire-clay – argila pouco plástica, refratária, de origem sedimentar ou residual, rica em alumina, mas também com óxidos de ferro, que lhes dão cor marrom-clara após a queima. Resistem a temperaturas de até 1500 °C, alta, mas inferior à das argilas refratárias.

Argilas refratárias – como as anteriores, são ricas em alumina, mas resistem a temperaturas maiores, de até 1640 °C.

Filler-clays – argilas claras (bege a branca), geralmente constituídas de caulinita, que são usadas como carga ou enchimento, isso

é, para dar volume e/ou peso ao produto final em indústrias como a de papel e de borracha.

Terras filler – argilas de aluviões em que predominam montmorillonita e atapulgita-paligorskita-sepiolita. São muito usadas como descorantes na fabricação de vinhos e óleos vegetais.

Caulim – argila residual ou sedimentar branca, composta basicamente por minerais do grupo da caulinita. Há dois tipos: o caulim fino (terra de porcelana), composto principalmente de caulinita, contendo também algum quartzo, e o caulim fino para cerâmica branca, obtido da purificação do caulim comum.

Taguá – folhelhos ou siltito de cores vermelha, amarela ou cinza, de boa plasticidade, em que predominam minerais argilosos do grupo da montmorillonita e da illita. É a matéria-prima por excelência da cerâmica vermelha.

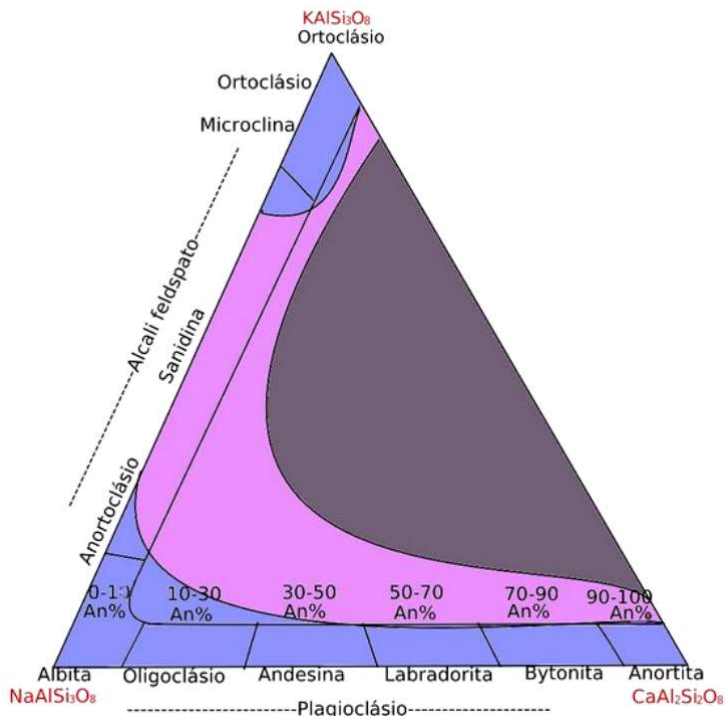
Terracota – argilas muito plásticas, marrom-avermelhadas, constituídas de minerais dos grupos da montmorillonita, illita, clorita e caulinita, ricas em óxido de ferro, usadas sobretudo para confecção de vasos e esculturas. Queima em torno dos 900 °C, apresentando baixa resistência mecânica e alta porosidade, necessitando de um acabamento com camada vítrea para torná-la impermeável.

3.2.2 Feldspato

Feldspato é o termo empregado para denominar um grupo de minerais constituídos de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, e mais raramente bário. Estes são os silicatos mais abundantes da crosta terrestre, pois constituem cerca de 60% do seu total (LIRA *et al.*, 2013).

Ocorrem em todos os principais tipos de rochas, mas principalmente nas ígneas, o que torna bastante difícil a quantificação de suas reservas. Na classificação das rochas ígneas da International Union of Geological Sciences (IUGS), o feldspato é dividido em dois grupos: o feldspato alcalino e o feldspato plagioclásio. Os feldspatos alcalinos incluem ortoclásio, microclina, sanidina, anortoclásio e os de duas fases misturadas entre si, chamadas de pertitas. O feldspato plagioclásio inclui membros da série da solução sólida de albita-anortita (Figura 1).

Figura 1. Campos de estabilidade dos diferentes tipos de feldspatos. Área em cinza: não tem presença de feldspato; área em azul: feldspato estável em baixas temperaturas; área em rosa: feldspato estável em altas temperaturas.



Fonte: Smith; Brown, 1988.

A série plagioclásio é essencialmente contínua em altas e baixas temperaturas. Os nomes dos membros da série designam proporções relativas dos membros finais da série (Tabela 1). Embora os grãos de plagioclásio em algumas rochas sejam essencialmente homogêneos, em muitas delas apresentam-se separados, isto é, diferentes partes dos grãos individuais têm diferentes teores de Ab e An (LIRA *et al.*, 2013).

O sódio pode substituir o potássio e na variedade sanidina, essa substituição pode chegar até 50% (DANA, 1970). Os tipos comerciais de feldspatos de potássio devem conter, pelo menos, 10% K_2O e os de sódio 7% Na_2O (HARBEN, 2002).

Tabela 2. Série dos Plagioclásios.

| Mineral | Percentagem de albita | Percentagem de anortita |
|-------------|-----------------------|-------------------------|
| Albita | 100–90 | 0–10 |
| Oligoclásio | 90–70 | 10–30 |
| Andesina | 70–50 | 30–50 |
| Labradorita | 50–30 | 50–70 |
| Bitownita | 30–10 | 70–90 |
| Anortita | 10–0 | 90–100 |

Fonte: Lira *et al.*, 2013.

Os dados de produção de feldspato no Brasil são de difícil obtenção. A produção de feldspatos provém, sobretudo, de pegmatitos lavrados para diversas substâncias minerais como: quartzo, gemas, berilo, lítio, etc., as quais muitas vezes constituem o principal objeto da lavra. Sempre que isso ocorre o feldspato é obtido por catação no rejeito do beneficiamento. Dados do DNPM informam que a produção bruta de feldspato no ano de 2014, proveniente de lavras regulares, foi de 496.894 t, o que representou um aumento de 41% em relação ao ano anterior. O Estado do Paraná foi responsável por 40,5% da produção bruta, seguido por Minas Gerais (35,9%), Santa Catarina (10,6%), Bahia (5,2%), Paraíba (4,4%), Rio Grande do Norte (3,1%) e São Paulo (0,3%) (DNPM, 2016).

O crescimento no consumo de feldspato está dominado pelas indústrias de revestimento cerâmico e de colorifícios. Esse aumento pela demanda de feldspato deve-se ao desenvolvimento do processo de produção de porcelanato que usa, na massa cerâmica, cerca de 60% de feldspato. Na indústria cerâmica o feldspato atua como fundente (diminuindo a temperatura de fusão), além de fornecer SiO₂ (sílica). O processo de produção do porcelanato tem, como vantagem, uma redução, no ciclo de queima, de 30-50 h para 60-70 min (LUZ *et al.*, 2003).

A produção beneficiada foi destinada para a produção de pisos e revestimentos (96,1%), vidros (3,0%) e cerâmica branca (0,8%). As indústrias localizadas nas regiões Sul/Sudeste consumiram 98,0% da produção beneficiada.

Os preços do feldspato variam segundo os diferentes segmentos industriais e são determinados pelas suas características granulométricas, teores de K₂O, Na₂O e Fe₂O₃, dentre outros (LUZ *et al.*, 2003).

Na indústria cerâmica a quantidade de feldspato utilizada varia com o tipo de produto. A porcelana de mesa pode conter entre 17 e 20% de feldspato, cerâmica de piso entre 55 e 60%, revestimento de parede de zero a 11%, porcelana elétrica entre 25 e 35% (KAUFFMAN e VAN DYK, 1994).

O feldspato usado na indústria de cerâmica (revestimento de piso e parede, louça sanitária, porcelana elétrica, fritas, vidrado e esmalte), como fluxante, tem a função de formar uma fase vítrea no corpo, promovendo uma vitrificação e transluzimento. Os feldspatos são usados no vidrado vitrificado como fonte de álcalis e alumínio. Tanto para o vidro quanto a cerâmica, o feldspato contribui como fonte de SiO_2 (HARBEN, 2002).

Na indústria cerâmica o feldspato é representado principalmente por dois minerais: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), feldspato sódico, e ortoclásio (KAlSi_3O_8) ou microclínio, feldspato potássico. A anortita, feldspato cálcico, é raramente usada, pois trata-se de um mineral muito refratário. Na indústria cerâmica, os feldspatos sódicos e potássicos apresentam comportamento diferente, durante a queima. Os feldspatos sódicos são caracterizados por apresentar baixo ponto de fusão (em torno de 1170°C) e por uma fusão abrupta, bem como retração (*shrinkage*) e fusibilidade dependentes da temperatura. A massa fundida do feldspato sódico tem viscosidade mais baixa. Por isto, na indústria cerâmica o feldspato sódico é mais propenso à formação de peças empenadas ou deformadas. Os limites térmicos para trabalhar são mais estreitos. Por outro lado, os feldspatos potássicos têm um ponto de fusão mais elevado (cerca de 1500°C) e seu comportamento cerâmico se dá de forma mais progressiva. A massa fundida proveniente do feldspato potássico apresenta maior viscosidade e dessa forma os limites térmicos de trabalho são relativamente mais amplos.

3.2.3 Caulim

O caulim tem como principal constituinte a caulinita, um argilomineral pertencente aos filossilicatos, de composição química teórica de 39,54% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O , que devido as suas características de alvura e granulometria é utilizado, principalmente, na indústria de papel (*coating* e *filler*) e, secundariamente, na indústria química e cerâmica (Rochas & Minerais, Usos e Especificações, CETEM, 2005).

O termo caulim é utilizado tanto para denominar o minério que contém a caulinita como seu principal constituinte, quanto para o produto

resultante do seu beneficiamento. O caulim é formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, e pode conter outras substâncias sob forma de impurezas como areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc.

Do ponto de vista geológico, os depósitos de caulim podem ser classificados em duas categorias conforme suas origens: primários e secundários.

Os depósitos primários são classificados em intemperizados, hidrotermais e solfataras. Os primeiros ocorrem em regiões de climas tropicais, quentes e úmidos, onde as condições físico-químicas são propícias às alterações dos feldspatos e/ou outros aluminossilicatos presentes em rochas graníticas e metamórficas. Os caulins do tipo hidrotermal têm sua origem a partir de fluidos quentes em circulação no interior da crosta. Os granitos são as rochas geradoras mais comuns. Os depósitos de caulins do tipo solfatara, resultam da ação de emanções vulcânicas ácidas, formadas de vapores de água ricos em enxofre.

Os depósitos secundários de caulim são formados pela deposição de caulim na forma de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. Estes sedimentos são normalmente resultantes da desagregação e alteração de rochas preexistentes nas áreas fornecedoras. Este tipo de depósito é responsável por mais de 93% das reservas de caulim conhecidas no Brasil. Pelo nível de seletividade do processo gerador (sedimentação), estes depósitos apresentam granulometrias mais finas dos argilominerais, com altas concentrações de caulim, porém com possibilidades de apresentarem maiores concentrações de óxidos de ferro e titânio, que afetam a cor branca original.

Recursos e reservas de caulim são abundantes em todo o mundo, cabendo salientar a inexistência de dados consolidados das reservas mundiais. No Brasil, as reservas são da ordem de 5,0 bilhões de toneladas e concentram-se, quase que em sua totalidade (93%), nos depósitos sedimentares dos três maiores distritos caulíniferos do país: Rio Capim (Pará); Jari (Amapá); e no Estado do Amazonas, no município de Manaus. Neste último distrito se concentram 68% das reservas conhecidas no país.

Os depósitos de caulim da Região Norte são do tipo sedimentar, enquanto que os depósitos da Região Nordeste e Sul-Sudeste são predominantemente primários, originados de alterações hidrotermais e intempéricas de pegmatitos e de granitos, localizando-se principalmente nos Estados de MG, PB, SP, GO, SC e PR (CETEM, 2005).

O mercado de cerâmicas é o segundo maior consumidor global de caulim, vindo logo após a indústria do papel. O caulim entra na

composição da carga das peças de cerâmica branca variando de 20% em porcelanas elétricas, 25% em louças diversas (sanitários, etc.), 20-60% em porcelanas, dependendo do fim a que se destinam. O caulim confere cor branca à massa cerâmica e é suporte fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual, durante a fase de vitrificação da peça regula a reação de equilíbrio, que se processa a temperaturas acima de 1.000 °C. Desta forma o caulim se torna o esqueleto da estrutura do produto cerâmico, dando-lhe resistência e conferindo-lhe impermeabilidade (CETEM, 2005).

O caulim também é utilizado na fabricação de refratários, e pode ser do tipo residual ou sedimentar, desde que tenha baixos teores de impurezas (Fe, álcalis, Ca, Mg e outros fundentes de sílica) e resistência compatível com o uso, durante a moldagem e após a queima (CETEM, 2005).

3.2.4 Quartzo

A fase estável da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente, conhecida como quartzo- α , é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. O quartzo- α tem hábito prismático piramidal, pertence ao sistema trigonal. É um importante mineral constituinte das rochas ígneas, metamórficas, gnaisses e xistos. Nas rochas, está associado principalmente com o feldspato e a moscovita; nos filões, com quase toda a série de minerais de veios.

Os polimorfos da sílica distribuem-se em três categorias estruturais: o quartzo (com a simetria mais baixa e o retículo mais compacto), a tridimita (com simetria mais alta e estrutura mais aberta) e a cristobalita (com a simetria máxima e o retículo mais dilatado). O quartzo é um composto químico de pureza quase completa, podendo conter traços de lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente e titânio, possuindo propriedades físicas constantes. A fórmula química do quartzo é SiO_2 com composição química teórica de 46,7% de Si e 53,3% de O (DANA, 1976).

O quartzo é uma substância, geralmente inerte, adicionado às massas cerâmicas de porcelanato quando há a necessidade de equilibrar a relação entre SiO_2 e Al_2O_3 favorecendo a formação de mulita durante a queima. É usado também em cerâmicas porosas com a função de tornar a massa menos plástica favorecendo a liberação de substâncias gasosas e a saída de água (BIFFI, 2002).

O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina se forma, a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas (SANCHEZ, 2001).

O quartzo- α é estável até a temperatura de 573 °C, acima da qual ocorre a transformação alotrópica para quartzo- β , modificando a sua estrutura cristalina para tetraedro hexagonal (FARIAS, 2008).

As temperaturas nas quais os grãos de quartzo começam a solidificar dependem fortemente do tamanho das partículas de quartzo; quanto menores as partículas, mais baixa é a temperatura de fusão.

3.3 PROCESSAMENTO DE PLACAS CERÂMICAS

Um dos aspectos fundamentais da produção de revestimentos cerâmicos são os baixos valores de porosidade, para isso, além das características das matérias-primas, as condições do processamento também são importantes.

3.3.1 Moagem

A moagem tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas. A moagem é uma etapa crítica onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto pós-queima. Para atender aos parâmetros de granulometria das massas para porcelanato, por exemplo, é necessário que as matérias-primas estejam com tamanho de partículas, em média de 325 mesh (44 μm).

De acordo com Geremias (2003) o processo mais utilizado no sul do Brasil, compreende operações de moagem a úmido, seguidas de secagem e granulação em “*spray dryer*”, conhecido por atomizador. Para a realização desta etapa do processo são empregados moinhos de bolas, intermitentes ou contínuos, em que são utilizados como corpos moedores esferas de material cerâmico de alta alumina ou seixos rolados, o que dá origem a uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas, chamada de barbotina.

3.3.2 Atomização

A atomização é efetuada, via de regra, com a evaporação parcial da água contida na barbotina concomitantemente com a formação de aglomerados esféricos (LENGLER, 2006).

O pó atomizado é obtido quando se injeta a barbotina em alta pressão (25 a 30 bar) e convenientemente nebulizada dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com ar aquecido entre 500 e 600 °C proveniente de um gerador de calor.

A água evapora quase instantaneamente devido ao elevado coeficiente de troca térmica causado pelo movimento vertiginoso, pela elevada área de superfície específica das gotas e pelo notável gradiente de temperatura entre o ar e a barbotina. As gotas de barbotina em contato com as paredes do atomizador também favorecem a formação de grânulos arredondados, chamados de pó atomizado.

3.3.3 Prensagem

Nesta etapa, o pó é compactado em prensas hidráulicas com objetivo de dar forma à peça, e ao mesmo tempo, eliminar os vazios intergranulares. Segundo a NBR 13816, prensagem é o processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento cujo corpo é conformado em prensas, a partir de uma mistura finamente moída.

A pressão de conformação normalmente utilizada em porcelanatos é da ordem de 35 a 45 MPa, o que permite obter valores de densidade da placa cerâmica prensada entre 1,95 e 2,0 g/cm³.

Pressões de compactação acima desta faixa levam a um aumento de porosidade do corpo queimado, pois podem dificultar a expulsão dos gases do suporte durante a queima e causar problemas de porosidade no esmalte, em consequência da formação de bolhas, já que tais gases são expulsos tardiamente quando o esmalte já se encontra fundido e estendido, como ocorre para a monoporosa.

Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior a retração, a quantidade de líquido necessária e o tempo requerido para a vitrificação e densificação. Tempos de queima mais longos, porém, são indesejados quando se pretende controlar a deformação pirolástica. Por isso é importante trabalhar com massas capazes de atingir eficiências de empacotamento razoavelmente elevadas (RETRESPO e DINGER, 2003).

A variação experimentada pela compacidade e pela estrutura porosa da massa durante a operação de prensagem, assim como a

microestrutura resultante da peça, depende do comportamento mecânico dos grânulos e das características estruturais das partículas (forma, tamanho e distribuição). A velocidade com que a carga é aplicada, bem como o tempo de permanência na carga máxima, exercem um grande efeito na recuperação elástica e na saída de gases durante a compactação, praticamente não exercendo influência sobre a compacidade e sobre a microestrutura da peça resultante (ALBARO, 2001).

3.3.4 Secagem

A secagem das peças cerâmicas tem por objetivo reduzir a quantidade de água do material de 5,4 a 6% para valores inferiores a 0,5%. Podem ser obtidos valores de até 0,1%.

Esta operação é considerada aparentemente simples, a evaporação da umidade residual da massa é suficientemente evidente e controlável. A secagem deve ser controlada, de modo a permitir a saída lenta da água livre, controlando assim, a fissuração por secagem. Nesta fase, verifica-se um aumento de resistência mecânica da peça cerâmica, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumentam as forças de ligação entre elas.

3.3.5 Queima

A queima é a fase central do processo cerâmico, onde se provoca uma modificação fundamental nas propriedades das peças cerâmicas, dando lugar a um material duro e resistente.

A queima, em porcelanatos, é o processo de aquecimento das peças em temperaturas usuais entre 1190 e 1230 °C.

Entre as temperaturas 250 a 300 °C ocorre a liberação das oxidrilas dos hidróxidos. Entre as temperaturas 400 a 650 °C ocorre a eliminação da água de constituição, ou estrutural, dos diversos minerais argilosos.

A partir dos 900 °C começa a ocorrer a sinterização, ou seja, reações entre os elementos constituintes das matérias-primas, promovendo a formação de novas fases. Durante este aquecimento ocorre a vitrificação das substâncias fundentes, com a formação de fase líquida que, além de penetrar por capilaridade nos poros preenchendo-os ou isolando-os (levando a uma maior densificação), permite melhor reatividade dos elementos durante a sinterização.

A metacaulinita aquecida a 980 °C se decompõe em espinélio Si-Al e os silicatos de alumínio amorfos, continuando o aquecimento, produzem dois tipos de mulita. A mulita primária entre 115 °C e 1250 °C,

e a mulita secundária que nucleia e cresce lentamente a partir da fase de silicato de alumínio amorfo (RETRESPO, 2003).

3.4 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA

A deformação piroplástica pode ser definida como uma descaracterização da forma do produto que ocorre durante o processo de queima. Ela ocorre quando, durante a queima, há a formação de abundante quantidade de fase líquida, que se torna vítrea no resfriamento, o que é comum em produtos de alta vitrificação como os porcelanatos. Intuitivamente pode-se dizer que a deformação piroplástica depende fundamentalmente do volume e características da fase líquida na temperatura de queima e das características da estrutura porosa na qual a mesma é alojada (MELCHIADES *et al.*, 2014).

Segundo Milak *et al.* (2007) a deformação piroplástica é “um desvio permanente na planaridade de um material que ocorre à elevada temperatura por ação da força da gravidade”. Este desvio ocorre devido à grande quantidade de fase líquida formada durante a queima e quanto mais fase líquida menor é a sua viscosidade e maior a tendência à deformação. A quantidade de fase líquida formada durante a queima é determinada principalmente pela quantidade de fundente e pela temperatura de patamar (BERNARDIN, 2006), esses aspectos são fundamentais para o desenvolvimento da microestrutura final de porcelanatos e que resultam nas características técnicas desejadas. A viscosidade do líquido formado, quando muito elevada, não é desejável devido à baixa cinética de densificação, enquanto viscosidades baixas trazem problemas como aumento na porosidade fechada e/ou deformação piroplástica.

De acordo com Restrepo e Dinger (2003) “a deformação piroplástica não deve ser confundida com o empenamento durante o processo de queima”. O empenamento pode ocorrer em qualquer direção, causado por retração diferencial durante a secagem ou queima ou ainda ser uma consequência de operações de conformação, já a deformação piroplástica sempre resulta em um arqueamento direcionado para baixo sob a força da gravidade.

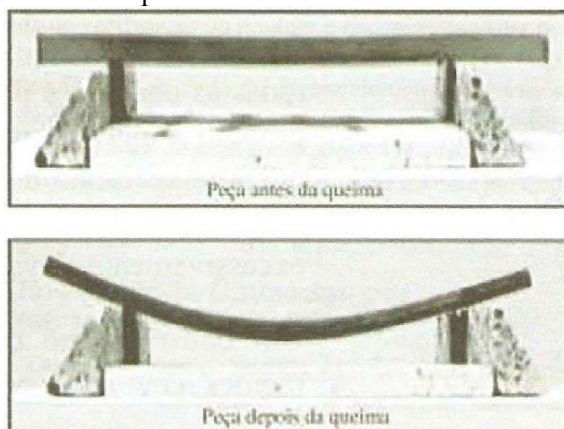
Bresciani *et al.* (2013), no estudo “*Deformação Piroplástica em Porcelanato Durante a Queima e Variações de Planaridade Após a Queima*” afirma que aquele estudo “mostrou a possibilidade de identificar matérias-primas que, usadas em formulações de porcelanato, permitem a redução da deformação piroplástica”. Com relação à composição e ao

processamento, o autor sugere, ao finalizar as conclusões obtidas naquele trabalho, que: “Aumentar a proporção dos materiais argilosos e complementares aumentaria o teor de alumina nas composições e assim a formação das fases minerais estruturais do tipo mulita no produto acabado; Introduzir feldspato potássico e reduzir o feldspato sódico favoreceria a formação de uma fase vítrea mais viscosa e assim mais estável, principalmente em relação ao alívio de tensões; Manter uma pequena quantidade de quartzo contribuiria para manter o ‘esqueleto’ necessário durante a queima contendo assim a deformação pirolástica do produto acabado.” Segundo o autor, “uma quantidade excessiva de quartzo não deve ser usada para evitar problemas no resfriamento devidos à transformação alotrópica do quartzo β em quartzo α a 573 °C, problemas que aumentam quando o tamanho das placas aumenta”; Ele ainda recomenda “usar um ciclo de queima apropriado com relação à razão tamanho/espessura da placa a ser fabricada, raramente levado em conta pelos fabricantes de placas em geral e pelos fabricantes de porcelanato em particular”. Também é necessário considerar que com os ciclos de queima cada vez mais rápidos muitas das qualidades que fazem o porcelanato superior aos outros materiais cerâmicos são perdidas.

Em laboratório a deformação pirolástica é definida em função do arqueamento de um corpo de prova, quanto maior a flecha de curvatura maior a deformação pirolástica. Já nos fornos industriais, onde as peças deslizam sobre rolos refratários, a falta de conformidade entre a distância de separação dos rolos e as dimensões das peças facilitam a atuação da força da gravidade, que resulta em peças com defeitos de deformação pirolástica após a queima.

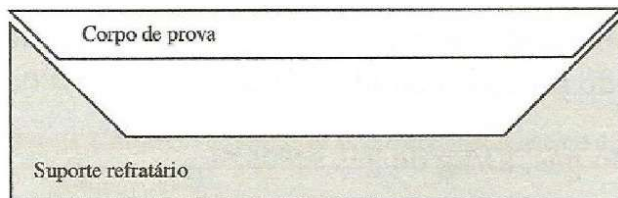
O suporte refratário utilizado para o ensaio do índice de pirolasticidade de um corpo de prova pode ser de dois modelos. No primeiro modelo os extremos são retos, quando a peça é apoiada sobre o refratário, como mostra a figura 2; ou pode ser chanfrado a 45°, neste caso a peça tem as laterais lixadas em um ângulo de 45° e fica dentro do refratário como mostra a figura 3.

Figura 2. Modelo de suporte refratário com os extremos retos.



Fonte: Melchiades et al, 2001.

Figura 3. Modelo de suporte refratário com os extremos chanfrados em 45°.



Fonte: Silva; Silva; Hotza, 2004.

Diversos fatores podem influenciar a deformação pirolástica. Além da fase vítrea, a contração da peça, e consequentemente a densidade do corpo cru, também influenciam os mecanismos de fluência, tendo em vista que a contração é decorrência da diminuição do volume de poros disponíveis para acomodar as fases líquidas. Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior a retração, maior a quantidade de líquido necessária e tempo e temperatura requeridos para a vitrificação e densificação. Tempos de queima mais longos são indesejados quando se tenta controlar a deformação pirolástica, por isso é importante trabalhar com massas capazes de atingir eficiências de empacotamento razoavelmente elevadas.

Airey e Birtles (1996) estudaram uma série de cerâmicas de mesa avaliando o comportamento de deformação versus contração, a partir desse estudo foi possível definir um padrão geral de comportamento representado por três estágios.

No primeiro estágio a quebra da estrutura do metacaulim vem acompanhada de uma ligeira deformação. Foi averiguado que, em materiais que não apresentaram esse mineral, não houve essa deformação inicial. No segundo estágio ocorre a maior parte da deformação associada a contração da peça. Finalmente, no terceiro estágio, quando já não ocorre mais retração, o empacotamento fechado das partículas limita a deformação a uma taxa bastante lenta e quase constante.

Buchtel *et al.* (2004) também concluem que existem dois principais eventos distintos no qual ocorre a deformação. O primeiro, durante os estágios iniciais da sinterização e o segundo durante o patamar a altas temperaturas. O escoamento viscoso é o mecanismo através do qual a deformação ocorre em ambos os casos, porém, a taxas bem diferentes. Os resultados mostram que a maior parte da deformação ocorre em temperaturas inferiores a máxima temperatura de queima, devido à baixa viscosidade da fase líquida e a dinâmica da evolução microestrutural do sistema, que ocorre em regime não estacionário. O sistema completo incluindo a fase líquida, a mulita e o quartzo, aumenta sua viscosidade conforme a sílica vai se dissolvendo na fase líquida (temperaturas elevadas aumentam a taxa de dissolução da sílica), provocando uma redução da taxa de deformação pirolástica com o aumento da temperatura. A segunda etapa da deformação ocorre em temperaturas acima da cristalização da mulita, porém a uma taxa menor devido à alta viscosidade do sistema. De acordo com as medidas, a composição da fase líquida para diferentes temperaturas de patamar é constante após o tempo mínimo de uma hora. Portanto, depois que o líquido está saturado de sílica, uma condição de deformação estacionária é obtida.

A quantidade de fase líquida formada durante a queima é determinada principalmente pela quantidade de fundente, pela quantidade de material a ser incorporado pela fase líquida e pela temperatura de patamar. Com relação a viscosidade da fase líquida, crítica para a evolução da microestrutura, se for muito elevada reduz a taxa de densificação, se for muito baixa, pode favorecer a formação de porosidade fechada e/ou a deformação pirolástica.

A viscosidade da fase líquida depende da relação entre os álcalis sódio e potássio, modificadores de rede e fornecedores de íons oxigênio.

Muitos sustentam que o aumento da razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ provoca a diminuição da viscosidade da fase líquida. Rambaldi *et al.* (2007) propuseram que a deformação piropástica se inicia a 990 °C através de movimentos de regiões de baixa viscosidade formada a partir do líquido estético rico em álcalis e pobre em sílica.

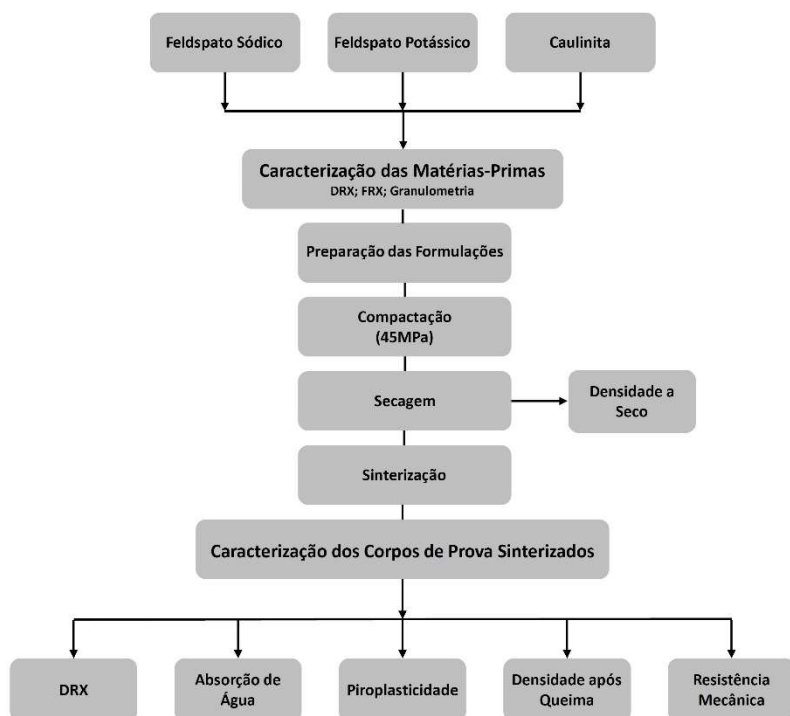
Com relação a quantidade de fase líquida formada durante a queima, entretanto, fica claro que aumentos de temperatura resultam em maior volume de fase líquida e, conseqüentemente, a deformação é maior. A quantidade de fundente também determina a solubilidade da alumina, que por sua vez, em pequenas quantidades influencia na diminuição da viscosidade da fase líquida.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritas todas as metodologias utilizadas para a preparação e caracterização tanto das matérias-primas quanto das formulações cerâmicas, com objetivo de determinar o efeito de cada matéria-prima nas propriedades estudadas.

A figura 4 apresenta o fluxograma da metodologia experimental desenvolvida neste trabalho.

Figura 4. Fluxograma da metodologia experimental desenvolvida no trabalho.



Fonte: Autor, 2018.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas para este estudo foram feldspato potássico (ortoclásio), feldspato sódico (albita) e caulim. As amostras foram obtidas junto à empresa Colorminas Colorificio e Mineração S/A, e já vieram moídas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A seguir serão descritas as técnicas utilizadas para caracterização das matérias-primas. Foram feitos ensaios de difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX).

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram enviadas para o Laboratório de Pesquisas e Inovações Tecnológicas da empresa Colorminas Colorificio e Mineração para realização dos ensaios de DRX.

A técnica de difração de raio X tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos (ALBERTS, *et al.*, 2002). A aplicação desta técnica possibilita a determinação das fases cristalinas presentes nas amostras analisadas.

De uma forma resumida, a técnica consiste em incidir um feixe de raios X em um cristal (amostra), onde o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

n: número inteiro;

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes;

d: distância interplanar;

θ : ângulo de difração

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X Bruker modelo D2 Phaser. As amostras foram secas por 12 h a 60 °C. O material seco foi depositado em um porta-amostras do analisador com varredura entre 20 10 a 80°, com velocidade de 2°/min, aceleração de 30 kV e 30 mA e comprimento de onda Cu K_{α1} de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

4.2.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de análise por fluorescência de raio X se baseia na medição das intensidades dos raios X característicos, emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas. Esta análise pode ter fins qualitativos ou quantitativos. Neste processo, a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto que a intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem (FERRETTI *et al.*, 2009).

O método de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energias (EDS/FRX) foi utilizado para a determinação da composição química das amostras analisadas. A análise foi realizada no Laboratório de Pesquisas e Inovações Tecnológicas da empresa COLORMINAS Colorificio e Mineração, em um analisador Bruker modelo S2 Ranger. As amostras foram secas por 12 h a 60 °C. Após secagem foi obtida uma pérola por fusão utilizando-se tetraborato de lítio como fundente. A determinação da perda ao fogo foi realizada por calcinação.

4.2.3 Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)

O método de determinação da distribuição de tamanho de partícula consiste em medir os tamanhos de partículas, ou mais especificamente, a distribuição dos diferentes tamanhos de partículas em uma amostra usando a técnica de difração de raio laser. Para determinar a distribuição de tamanho de partícula (DTP) que compõe uma amostra foi utilizado o método de espalhamento a laser de baixo ângulo em equipamento CILAS modelo 990, com capacidade de medir intervalos de tamanhos de partículas de 0,2 a 500 μm .

4.2.4 Dilatometria

A dilatometria é uma técnica bastante adequada para avaliar mudanças microestruturais, pois permite acompanhar, em tempo real, a evolução das transformações em termos das variações dimensionais que ocorrem em uma amostra submetida a um ciclo térmico. O dilatômetro é preciso para a medição da variação das dimensões de uma amostra, sendo usualmente utilizado o comprimento (SANTOS; ANDRADE, 2008).

A dilatometria é uma ferramenta muito importante no estudo das reações e fenômenos físicos que ocorrem durante a queima de uma composição cerâmica, como sinterizações, temperatura de início de formação da fase líquida, transformação de fases, tempo de isoterma, entre outras (RIBEIRO; STRECKER; VERNILLI, 2000).

A análise dilatométrica das matérias-primas foi realizada com um dilatômetro de contato Netzsch modelo DIL 402. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente, até o ponto de amolecimento da amostra. O ensaio foi realizado no SENAI de Criciúma.

4.3 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Para a preparação das formulações se utilizou um sistema de delineamento de misturas, utilizando um arranjo simplex-centroide, configurando um total de 10 composições, conforme apresentadas na tabela 3, e representadas em um diagrama ternário (Figura 7), em que os vértices correspondem 100% das matérias-primas.

Um planejamento experimental de misturas é utilizado para investigar uma variável de resposta em função de algum fator de estudo, neste caso, componentes individuais de uma formulação. Para o planejamento de um experimento, os primeiros itens a se dar uma maior atenção são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores geralmente são variáveis possíveis de serem controladas, e as respostas são as variáveis de saída do sistema. Definir o objetivo pelo qual se está realizando o planejamento é o segundo passo, que neste caso é determinar o efeito de cada componente de um sistema cerâmico triaxial sobre a deformação pirolástica deste sistema (NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2001).

Segundo Cornell (1990), são considerados experimentos com misturas aqueles em que as propriedades estudadas dependem da

proporção relativa dos componentes da mistura, mas não de suas concentrações. Assim, a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável, ou seja, é dependente: mudando o nível de uma variável muda-se o nível de pelo menos uma das outras variáveis, pois a proporção entre elas é a característica de interesse e o total de componentes da mistura corresponde sempre a 100 %.

Isso, em termos matemáticos, pode ser descrito como:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (2)$$

onde q é o número de componentes da mistura e é a proporção dos componentes na mistura. Quando há três componentes de mistura ($q=3$), o espaço simplex é um triângulo equilátero. O sistema de coordenadas usado para os valores de x_i , $i=1, 2, \dots, q$, é chamado sistema de coordenada simplex. Para este trabalho a matriz de planejamento foi projetada conforme apresentado na tabela 3.

Tabela 3. Matriz planejamento de misturas.

| nº experimento | Caulim | Feldspato K | Albita |
|----------------|--------|-------------|--------|
| 1 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 1 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 1 |
| 4 | 0,5 | 0,5 | 0 |
| 5 | 0,5 | 0 | 0,5 |
| 6 | 0 | 0,5 | 0,5 |
| 7 | 0,67 | 0,165 | 0,165 |
| 8 | 0,165 | 0,67 | 0,165 |
| 9 | 0,165 | 0,165 | 0,67 |
| 10 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |

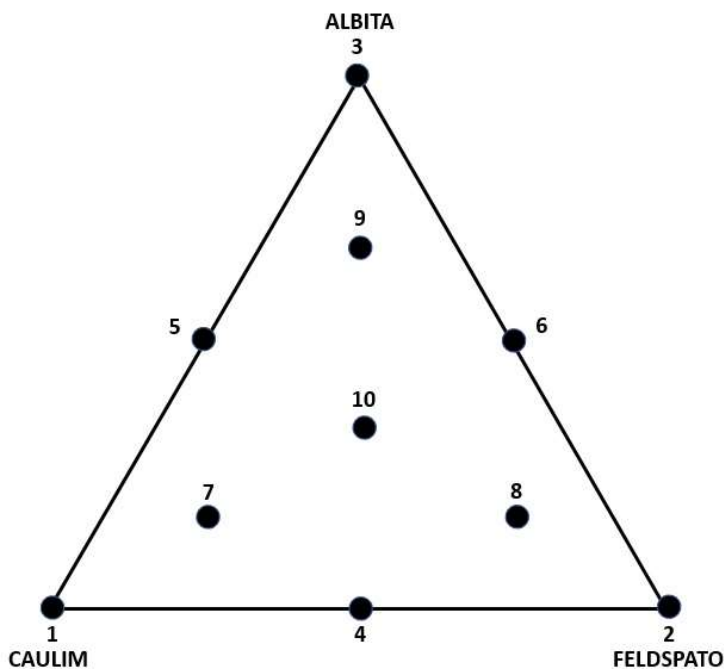
Fonte: Autor, 2018

A matriz foi montada com três variáveis, com pontos centrais em relação ao ponto central e aos extremos. A figura 5 mostra a área de abrangência para a qual foi utilizado o planejamento experimental de misturas, cujo modelo linear é dado por $E(y) = \sum \beta_i x_i$, o modelo quadrático por $E(y) = \sum \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} x_i x_j$ e o modelo cúbico é dado por $E(y) = \sum \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} x_i x_j + \sum \sum \sum_{i < j < k} x_i x_j x_k$, com a restrição de que $\sum x_i = 1$, onde β_i são os coeficientes lineares da equação (NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2001).

Os percentuais utilizados são referentes à massa seca, sendo acrescido o teor de umidade necessária à conformação dos corpos de prova.

As matérias-primas (na forma de pó) foram utilizadas como fornecidas, sendo apenas colocadas em um secador durante 24 h, pois as amostras foram obtidas da empresa Colorminas já moídas. Em seguida, foram feitas as misturas nas proporções pré-estabelecidas, conforme a tabela 3. As misturas foram umidificadas (6% em massa) e misturadas manualmente para eliminação dos “grumos” formados pela adição de água, em seguida passou-se a mistura em peneira de malha 32 ABNT (500 μm).

Figura 5. Figura representando o modelo simplex, adotado para o planejamento experimental. Os vértices correspondem às matérias-primas puras.



Fonte: Autor, 2018.

4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após a preparação das misturas, as composições foram prensadas por compactação, a partir de uma prensa de laboratório eletro hidráulica Nannetti modelo Mignon, a 450 kgf/cm² (~45 MPa), com 6% de umidade, formando “pastilhas” compactas com dimensões de 4 cm de diâmetro por 1 cm de altura. Ao todo foram feitos 7 corpos de prova para cada formulação.

Após a compactação os corpos de prova foram secos em uma estufa a 100 °C por 24 h.

4.4.1 Densidade aparente após prensagem

Antes dos corpos de prova serem submetidos à queima foi realizado ensaio de densidade aparente após a prensagem. O ensaio foi executado utilizando o princípio de Arquimedes, no qual, pela força de empuxo determina-se a densidade aparente.

Inicialmente as amostras foram impermeabilizadas utilizando cera de carnaúba com um período de 24 h de antecedência. A medida de densidade da água é ajustada conforme a sua temperatura. As peças foram, então, pesadas utilizando uma balança de precisão. Em seguida, as peças foram imersas individualmente em água. A massa de água deslocada foi utilizada para determinar a densidade aparente da amostra em g/cm³, utilizando a fórmula da equação 3.

$$\rho_{AP} = \frac{m \cdot \rho_{H_2O}}{M'} \quad (3)$$

onde:

ρ_{AP} = Densidade aparente da amostra (g/cm³);

ρ_{H_2O} = Densidade da água na temperatura do experimento (g/cm³);

m = Massa da amostra (g);

M' = Massa de água deslocada pela amostra (g).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

Depois de secos, os corpos de prova foram queimados em forno a rolos, a 1200 °C em ciclo de 1 h.

Posteriormente, cada formulação foi caracterizada por absorção de água, densidade aparente, retração de queima, perda ao fogo, resistência mecânica a compressão diametral e piroplasticidade. Foi feita, ainda, caracterização por DRX, no laboratório da Colorminas, para verificar as fases cristalinas presentes nos produtos finais.

4.5.1 Absorção de água

A absorção de água é o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo após sinterização. Para a determinação da absorção de água, os corpos de prova queimados foram pesados em balança digital com precisão de 0,01 g e, posteriormente, imersos em água destilada a 100 °C por 1 h. As amostras ficaram imersas em 5 cm de camada de água, conforme NBR-13818.

Após o período de imersão, os corpos-de-prova foram novamente pesados para determinar o valor da quantidade de água absorvida, de acordo com a Equação 4. (NBR 13818)

$$AA(\%) = \frac{M_u - M}{M_u} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

AA: absorção de água em %;

M_u : massa em g do corpo de prova úmido;

M_s : massa em g do corpo de prova seco após a queima.

4.5.2 Densidade aparente após a queima

O ensaio de densidade aparente dos corpos de prova queimados foi realizada da mesma forma, descrita anteriormente, para os corpos de prova prensados.

A avaliação da densidade aparente do material queimado permite compará-la com a densidade aparente do material prensado. Isso permite

avaliar a densificação dos corpos de prova, relacionando-a com outras propriedades, como absorção de água e resistência mecânica.

4.5.3 Retração de queima

Com o auxílio de um paquímetro digital foram feitas as medidas do diâmetro da amostra após a secagem em estufa a 110 °C (L_s) e após a queima em um forno a rolos a 1200 °C (L_q), sendo calculado o valor da retração linear de queima (RL_Q) pela equação 5 (WOLFF, 2008).

$$RQ(\%) = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad (5)$$

A retração após a queima permite visualizar, não só a densificação dos corpos cerâmicos queimados das diferentes formulações, como também a possibilidade de uma expansão originada pela pressão interna dos poros na presença de excesso de fase líquida.

4.5.4 Perda ao fogo

Perda ao fogo (PF) é a diminuição da massa de um corpo cerâmico; esta perda ocorre sob a forma de gás, durante as etapas de aquecimento e queima. Os corpos-de-prova devidamente secos em estufa foram pesados em balança de precisão e queimados em forno a rolo. Após resfriarem, foram pesados novamente, e o cálculo da perda ao fogo é dado pela equação 6:

$$PF(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (6)$$

onde m_i é a massa inicial do corpo-de-prova (g), m_f é a massa final do corpo-de-prova (g) (ABNT, 1997).

4.5.5 Resistência mecânica à compressão diametral

O ensaio de resistência à tração utilizado foi o de compressão diametral, desenvolvido pelo brasileiro Lobo Carneiro. O ensaio consiste em se aplicar duas forças de compressão sobre o mesmo eixo,

concentradas e opostas, a um material de formato cilíndrico. Essas forças irão gerar ao longo do diâmetro do cilindro tensões de tração perpendiculares e uniformes (DE SOUSA, 2013). A norma utilizada para o ensaio foi a ASTM C 496-11.

Com o valor obtido de carga de ruptura é calculada a resistência à tração do corpo-de-prova rompido por compressão diametral (Equação 7):

$$\sigma_R = 2F / \pi \cdot D \cdot H \quad (7)$$

Onde:

σ_R = Resistência à tração (MPa);

F = Carga de ruptura (N);

D = Diâmetro de corpo de prova (mm);

H = Altura do corpo de prova (mm).

Para esta caracterização foram utilizados 3 corpos de prova por composição. O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, modelo DL 10000, com velocidade de aplicação de carga de 10 mm/min.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos, da UNESC, localizado no Instituto de Engenharia e Tecnologia, i-edt, no Parque Científico e Tecnológico, i-parque.

4.5.5 Piroplasticidade

Para determinar o índice de piroplasticidade (IP) foi utilizado o procedimento que consiste na medida da flecha de curvatura de um corpo de prova queimado sobre dois suportes refratários, conforme a equação 8:

$$IP = 4h^2S / 3L^4 \quad (8)$$

onde IP é o índice de piroplasticidade (cm^{-1}), h é a espessura do corpo-de-prova (cm), S é a flecha de curvatura (cm), e L é a distância entre os apoios refratários (cm) (MILAK *et al.*, 2007).

Para o ensaio foi utilizado um suporte refratário onde as peças foram apoiadas. Mediu-se a distância entre os apoios, as dimensões das peças e, ao final, a flecha de curvatura.

Os ensaios de determinação da densidade aparente após a prensagem e após a queima, absorção de água, retração de queima, perda ao fogo e determinação da piroplasticidade, foram realizados no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos da UNESC, localizado no Instituto de Engenharia e Tecnologia, i·dt, no Parque Científico e Tecnológico, i·parque.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo inicialmente são descritos os resultados da caracterização das matérias-primas utilizadas no trabalho. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos, para cada composição do planejamento de misturas simplex-centroide, para a densidade aparente após prensagem e após a queima, perda ao fogo, retração de queima, resistência mecânica à tração determinada por compressão diametral, absorção de água e, finalmente, para o índice de piroplasticidade.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Análises química por fluorescência de raios X (FRX)

A tabela 4 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. O teor de sílica (SiO_2) está relacionado principalmente aos silicatos e sílica livre presentes nas matérias-primas, com teores entre 47% e 75% o que as caracteriza como matérias-primas altamente silicosas (SANTOS, 1992).

Tabela 4. Análise química por FRX das matérias-primas.

| MP (%) | SiO_2 | Al_2O_3 | TiO_2 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | K_2O | Na_2O | PF |
|-----------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|------|
| Caulim | 47,1 | 38,3 | 0,01 | 0,5 | 0,04 | 0,2 | 0,5 | - | 13,5 |
| Feldspato | 66 | 18,8 | - | 0,06 | 0,8 | 0,2 | 10,9 | 2,8 | 0,2 |
| Albita | 74,8 | 14,8 | - | 0,08 | 0,2 | - | 0,9 | 8,5 | 0,4 |

Fonte: Colorminas, 2018.

Pela análise da composição química das matérias-primas, percebe-se que a mais refratária é o caulim, pelo elevado teor de alumina (38%) e baixos teores de óxidos fundentes (Na_2O , K_2O , CaO e MgO , totalizando < 1%). É contaminado com Fe_2O_3 , com ação de coloração, e K_2O . A análise química do caulim é próxima à composição teórica da caulinita, mostrando o grau de pureza desta matéria-prima.

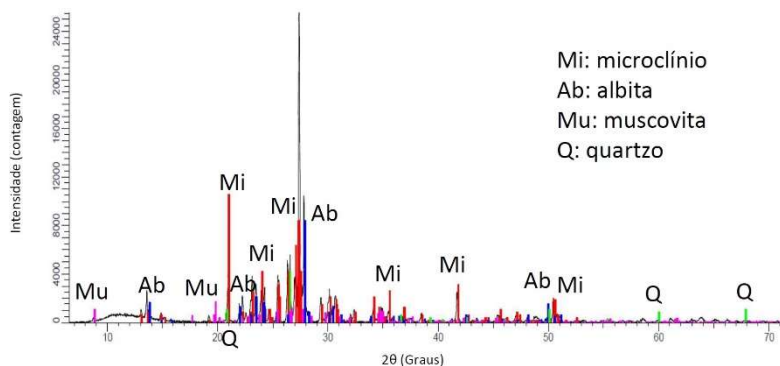
Nos feldspatos (feldspato K e albita), a partir do teor de óxidos de metais alcalinos (Na_2O e K_2O), pode-se analisar a relação Na/K. Segundo Chatterjee (2001) a fase vítrea se apresenta a temperaturas mais baixas em corpos com proporções de sódio maiores que potássio, fazendo com que o material seja mais fundente (diminuindo a temperatura de sinterização), portanto, pode-se dizer que a albita (feldspato sódico) apresenta um caráter fundente maior do que o feldspato potássico, pois

ela diminui mais intensamente a viscosidade do vidro formado. Este ponto é importante para uma análise em massas cerâmicas direcionadas à fabricação de produtos com valores menores de absorção de água, como é o caso do porcelanato.

5.1.2 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)

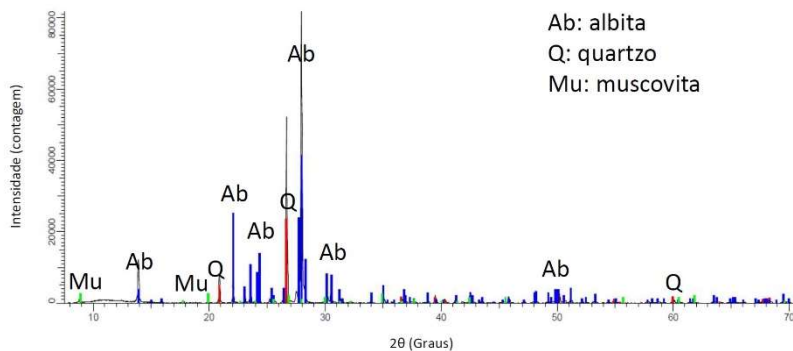
Os resultados de DRX são apresentados nas figuras 6, 7 e 8.

Figura 6. Análise de fases por difração de raios X do feldspato potássico.



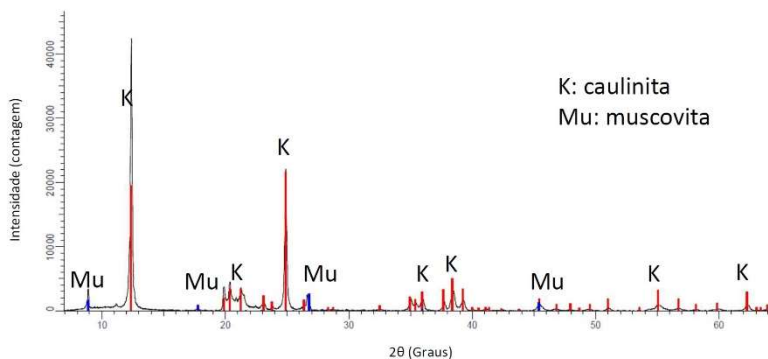
Fonte: Colorminas, 2018

Figura 7. Análise de fases por difração de raios X da albita.



Fonte: Colorminas, 2018

Figura 8. Análise de fases por difração de raios X do caulim.



Fonte: Colorminas, 2018

Os padrões de difração de raios X das amostras analisadas apresentados nas figuras 6, 7 e 8 mostram as fases cristalinas microclínio, albíta, caulinita e muscovita, sendo que todas possuem em comum o mineral acessório quartzo.

Para o feldspato potássico (figura 6), o difratograma identificou dois tipos diferentes de feldspato, microclínio KAlSi_3O_8 e albíta $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, e como acessórios quartzo SiO_2 e muscovita $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para esta amostra, que apresentou um elevado percentual de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de potássio (K_2O), e um menor valor de óxido de sódio (Na_2O) (DA SILVEIRA, 2010).

Para o feldspato sódico (figura 7) foram identificados picos da albíta $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e quartzo SiO_2 , ou seja, um elevado percentual de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), e óxido de sódio (Na_2O) (DE OLIVEIRA, 2012).

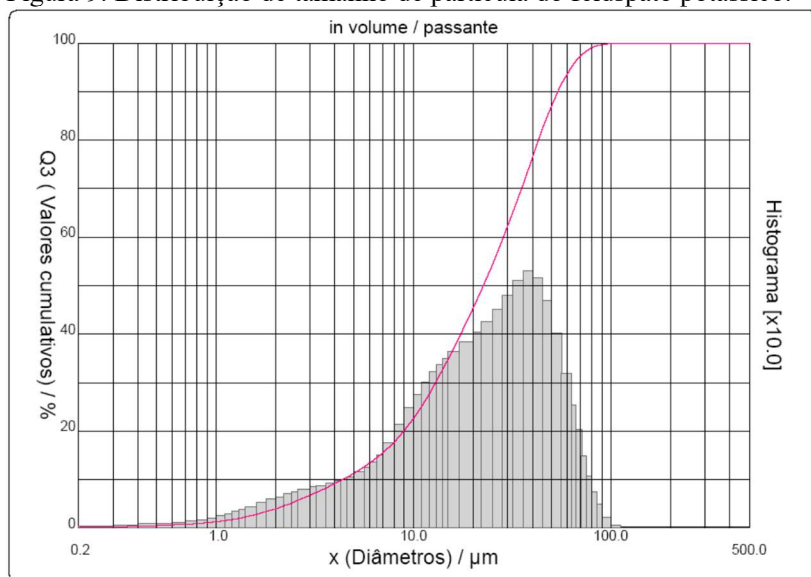
No difratograma de raios X do caulim (figura 8), observam-se picos de difração correspondentes à caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e mica muscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), não sendo identificada contaminação com quartzo. A caulinita é o argilomineral responsável pela plasticidade e apresenta comportamento de queima refratário. O quartzo seria a principal impureza presente nos argilominerais, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. A muscovita é um mineral que pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos como K_2O , desde que apresente tamanho de partícula reduzido (VIEIRA, SOARES E MONTEIRO, 2008).

5.1.3 Análise de distribuição de tamanho de partícula (DTP)

Segundo Baucia Júnior (2010), para a fabricação de porcelanato é interessante ter 100% das partículas passantes em peneira de malha 325 (45 μm) com uma tolerância de 5% em massa de resíduo, padrão normalmente aceito pelas empresas.

Os resultados de DTP são apresentados nas figuras 9, 10 e 11.

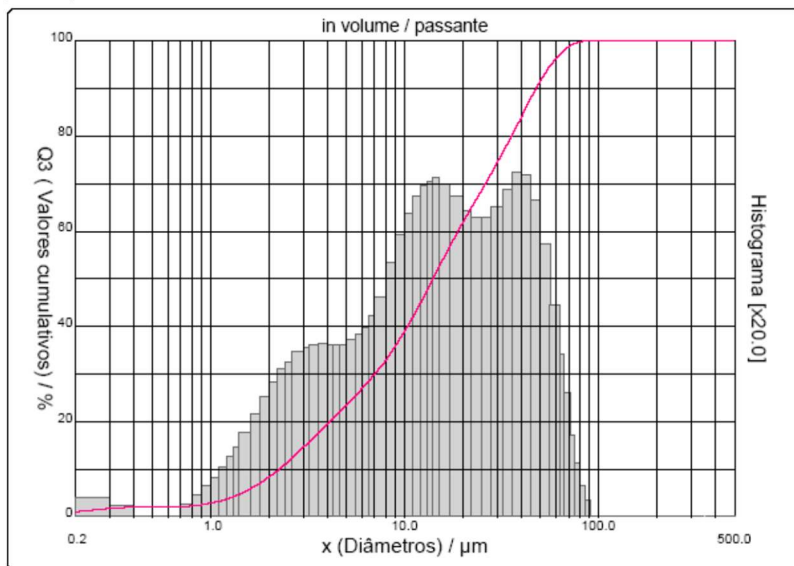
Figura 9. Distribuição de tamanho de partícula do feldspato potássico.



Fonte: Colorminas, 2018

Para essa matéria-prima (feldspato potássico, figura 9), pode-se observar que 90% das partículas são de tamanho inferior a 54 μm , e 10% inferior a 4,4 μm , uma distribuição relativamente larga de tamanho de partículas. O diâmetro médio para essa distribuição é de 27 μm .

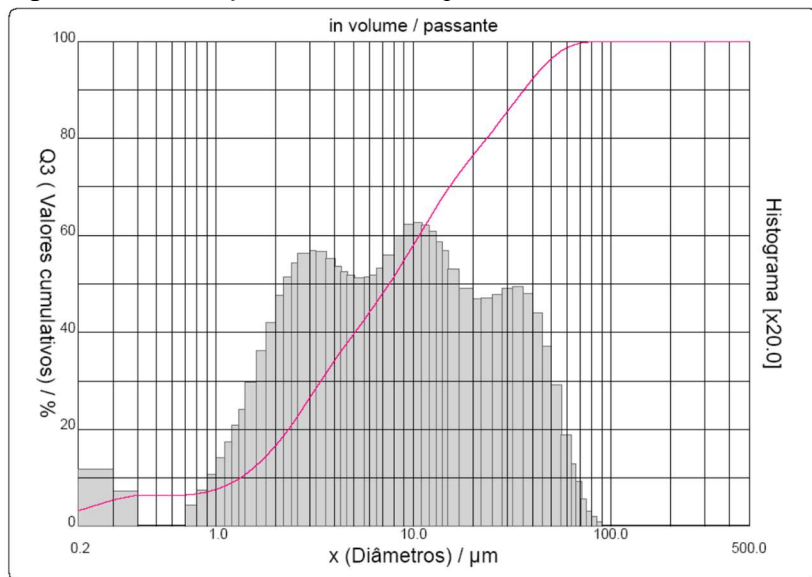
Figura 10. Distribuição de tamanho de partícula do feldspato sódico (albita).



Fonte: Colorminas, 2018

O feldspato sódico, conforme se pode verificar na figura 10, possui 90% das partículas com tamanho inferior a 48 μm e 10% inferior a 2,2 μm , uma distribuição larga de tamanho de partícula, com tamanho médio de 20 μm , pouco menor se comparado ao feldspato potássico.

Figura 11. Distribuição de tamanho de partícula do caulim.



Fonte: Colorminas, 2018

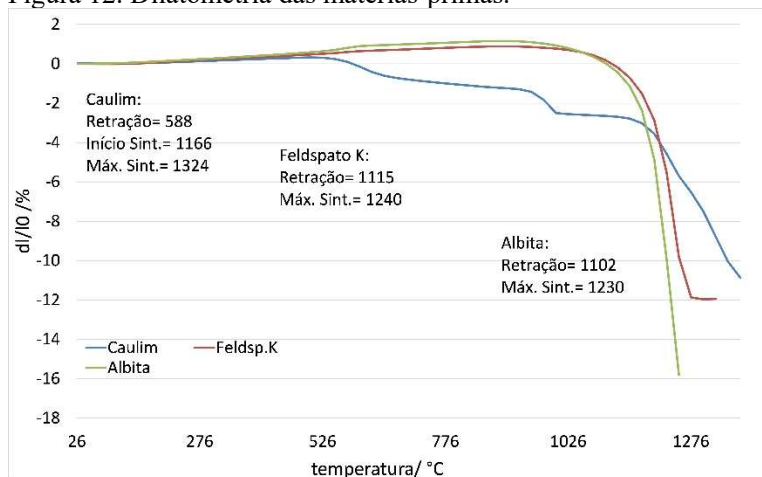
O caulim (figura 11) apresenta um diâmetro médio de partículas de 13,5 μm . Possui 90% das partículas com tamanhos inferiores a 36 μm e 10% inferior a 1,3 μm . Apresenta uma distribuição trimodal, como a albita. Deve ser observado que as três matérias-primas foram fornecidas já moídas pela empresa Colorminas.

5.1.4 Dilatometria

A figura 12 mostra o comportamento dilatométrico das matérias primas, submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a partir da temperatura ambiente, até o ponto de amolecimento das amostras.

Percebe-se que o feldspato sódico e o feldspato potássico apresentaram uma expansão uniforme até a temperatura de 526 $^{\circ}\text{C}$. A albita se mantém estável até a temperatura de 1102 $^{\circ}\text{C}$, após começa a retração, enquanto que o feldspato potássico começa a retração a partir da temperatura de 1115 $^{\circ}\text{C}$. O feldspato sódico apresenta a taxa de máxima sinterização à temperatura de 1230 $^{\circ}\text{C}$, enquanto que o feldspato potássico apresenta a taxa de máxima sinterização à 1240 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 12. Dilatometria das matérias-primas.



Fonte: Autor, 2018.

A amostra de caulim apresenta três regiões distintas de retração. Uma primeira pequena retração na região de desidroxilação (~ 560 °C) para formação do metacaulim, a segunda também pequena durante a decomposição do metacaulim (~ 980 °C) e a terceira muito intensa acima de 1100 °C (GEROTTO, 2000). A amostra de caulim apresentou taxa de máxima sinterização a 1324 °C.

5.2 ANÁLISES DAS FORMULAÇÕES

A tabela 5 mostra os resultados para densidade aparente após prensagem (g/cm^3) e após a queima (g/cm^3), retração de queima (%), perda ao fogo (%), absorção de água, resistência à tração (MPa) na compressão (%) e índice de piroplasticidade (cm^{-1}) para o planejamento experimental de misturas tipo simplex centróide com ponto central. A mesma tabela é apresentada no apêndice A, com os resultados obtidos e seus respectivos desvios padrão. Os fatores estudados, variáveis independentes, foram os percentuais mássicos das matérias-primas, ou seja, feldspato potássico, (albita) feldspato sódico e caulim, variados de 0% a 100%. Os resultados obtidos no planejamento experimental de misturas, variáveis dependentes, foram analisados estatisticamente para determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise.

Tabela 5. Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente após prensagem (g/cm^3) e após a queima (g/cm^3), retração de queima (%), perda ao fogo (%), absorção de água (%), resistência à tração (MPa) na compressão e índice de piroplasticidade (cm^{-1}).

| | Caul. | Feld. | Alb. | Dp (%) | Dq (%) | Rq (%) | PF (%) | AA (%) | σ_T (MPa) | IE (10^{-5} mm^{-1}) |
|----|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|----------------------------------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 1,9 | 1,78 | 4,54 | 18,9 | 17,3 | 6,85 | 1,25 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 1,92 | 2,04 | 8,89 | 10,2 | 5,2 | 11,7 | 1,71 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | 1,56 | 2,24 | 10,7 | 5,89 | 0,02 | 20,6 | 4,84 |
| 4 | 0,5 | 0,5 | 0 | 1,75 | 2,13 | 6,82 | 10,6 | 4,6 | 9,33 | 0,91 |
| 5 | 0,5 | 0 | 0,5 | 1,83 | 2,1 | 9,19 | 10,8 | 5,1 | 15,9 | 1,52 |
| 6 | 0 | 0,5 | 0,5 | 1,62 | 2,26 | 11 | 15,8 | 0 | 23,1 | 4,33 |
| 7 | 0,67 | 0,165 | 0,165 | 1,77 | 2,01 | 5,37 | 13,7 | 6,9 | 12 | 0,86 |
| 8 | 0,165 | 0,67 | 0,165 | 1,57 | 2,25 | 9,57 | 6,33 | 0,27 | 12,6 | 2,84 |
| 9 | 0,165 | 0,165 | 0,67 | 1,63 | 2,21 | 8,98 | 8,51 | 0,03 | 14,3 | 2,9 |
| 10 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 1,67 | 2,19 | 7,67 | 10,4 | 1,9 | 11,4 | 1,35 |

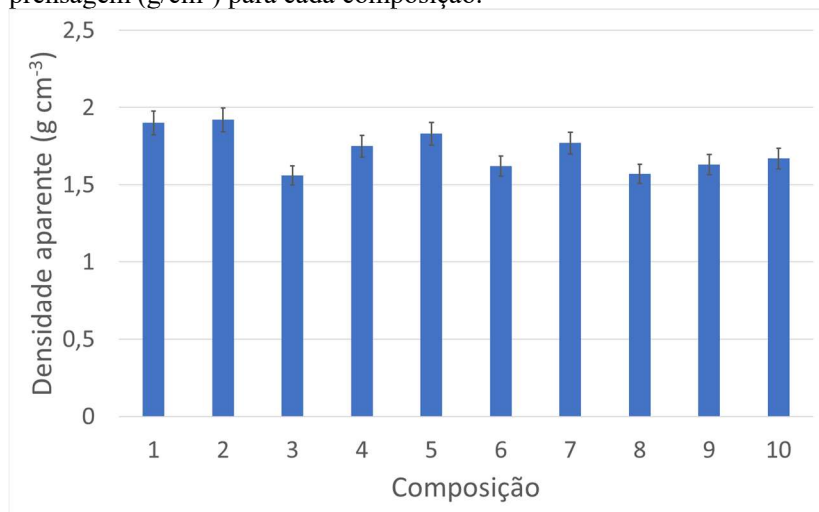
Fonte: Autor, 2018.

A 1ª coluna mostra os 10 experimentos – ou corridas – que são obtidos a partir do planejamento experimental de misturas (*DoE by mixture design*) com três fatores – feldspato sódico, feldspato potássico e caulim – com centroides laterais e centroide geral. Os valores dos fatores foram parametrizados.

5.2.1 Densidade aparente após prensagem

Os resultados de densidade aparente após a prensagem, apresentados na figura 13, mostram os valores de densidade para todas as composições, sendo cada valor a média obtida pela medida da densidade aparente de sete corpos de prova ensaiados para cada composição.

Figura 13. Média dos resultados para densidade aparente após a prensagem (g/cm^3) para cada composição.



Fonte: Autor, 2018

A partir da tabela 5, os resultados para a densidade aparente foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos.

Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95%. Em alguns casos, devido à variação inerente apresentada pelos materiais cerâmicos processados por prensagem e queima, a confiabilidade dos resultados é menor. Para cada propriedade, a confiabilidade (α) foi calculada em função do parâmetro p (p-valor), sendo:

$$\alpha = (1 - p) \times 100 \quad (9)$$

Pela análise de variância para a densidade aparente após prensagem (tabela 6), percebe-se maior significância para a função quadrática (maior valor de F), com confiabilidade dos resultados obtidos de 89%, considerada adequada para esta propriedade.

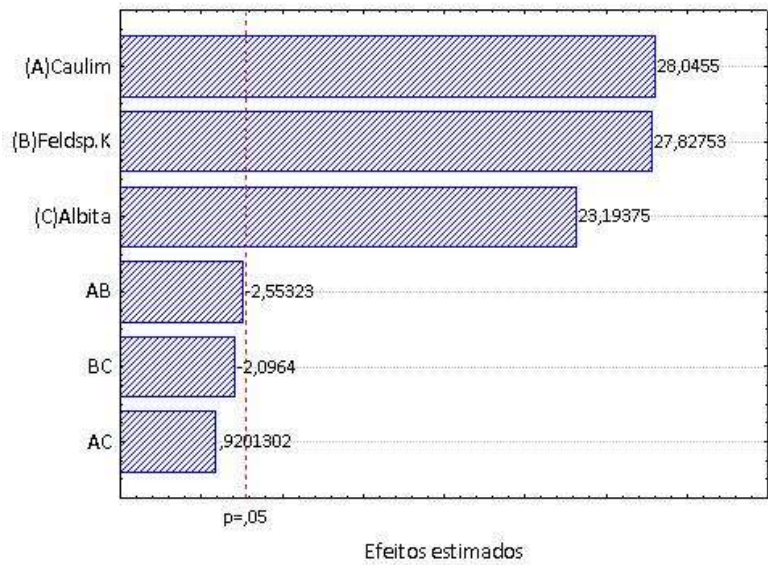
Tabela 6. Análise de variância para a densidade aparente após prensagem ($\times 10^{-2}$)

| | SQ | v | MQ | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|---------|-------|---|-------|------|---|-------|-------|--------|----------------|
| Efeitos | | | | Erro | | | | | |
| L | 7,57 | 2 | 3,79 | 7,86 | 7 | 1,12 | 337,1 | 0,0943 | 0,491 |
| Q | 5,86 | 3 | 1,95 | 2,0 | 4 | 0,499 | 391,6 | 0,1102 | 0,871 |
| C | 4,26 | 1 | 0,426 | 1,57 | 3 | 0,524 | 81,36 | 0,434 | 0,9 |
| T | 15,43 | 9 | 0,171 | | | | | | |

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q e C referem-se aos modelos linear, quadrático e cúbico, respectivamente. Fonte: Autor, 2018

A figura 14 apresenta o diagrama de Pareto para a densidade aparente após prensagem. O diagrama de Pareto é um recurso gráfico que ordena a frequência com que ocorrem os eventos. O benefício do gráfico está em identificar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada.

Figura 14. Diagrama de Pareto para a densidade aparente após prensagem (g/cm^3).

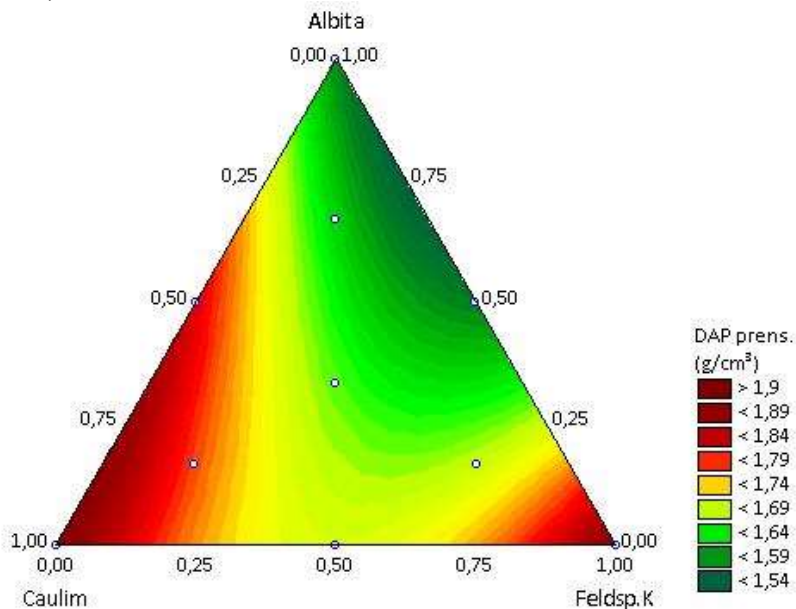


Fonte: Autor, 2018

Pode-se perceber que os fatores individuais, ou variáveis independentes, as matérias-primas, apresentaram significância estatística sobre a densidade aparente após prensagem ao nível de 95%. O caulim e o feldspato potássico (K) tiveram maior efeito sobre esta propriedade. As interações apresentaram efeito ao nível de 89%.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a densidade aparente após prensagem foram representados graficamente como curva de nível, figura 15. Esta é uma ferramenta estatística muito útil no estudo de otimização de processos onde há influência de vários fatores. Pelo gráfico percebe-se que o feldspato potássico e o caulim aumentam a densidade aparente das amostras após a prensagem. O caulim é um argilomineral com estrutura lamelar e desenvolve plasticidade quando em contato com água. A análise de DRX do caulim (figura 8) mostra a presença de caulinita e mica muscovita, argilominerais plásticos. Desta forma, o caulim cumpre a função de dar plasticidade a uma composição cerâmica, o que pode ser observado nos resultados obtidos neste trabalho.

Figura 15. Curva de nível para a densidade aparente após prensagem (g/cm^3).



Fonte: Autor, 2018

O feldspato potássico aumenta a densidade aparente das composições devido a apresentar como elemento acessório a fase muscovita, um argilomineral plástico, figura 6. Por sua vez, a albita contém apenas albita e quartzo, minerais não plásticos.

Com relação à distribuição de tamanhos de partículas, as três matérias-primas apresentam diâmetros médios similares, entre 13 e 27 μm , com ampla distribuição de tamanhos, não se considerando então este o fator preponderante para a variação da densidade aparente entre as composições, mas sim as fases minerais presentes nas amostras.

Deve ser observado que o ajuste dos resultados observados ao modelo quadrático estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,87$. O ajuste perfeito dos resultados ao modelo estudado seria dado pelo valor de $R^2=1,00$.

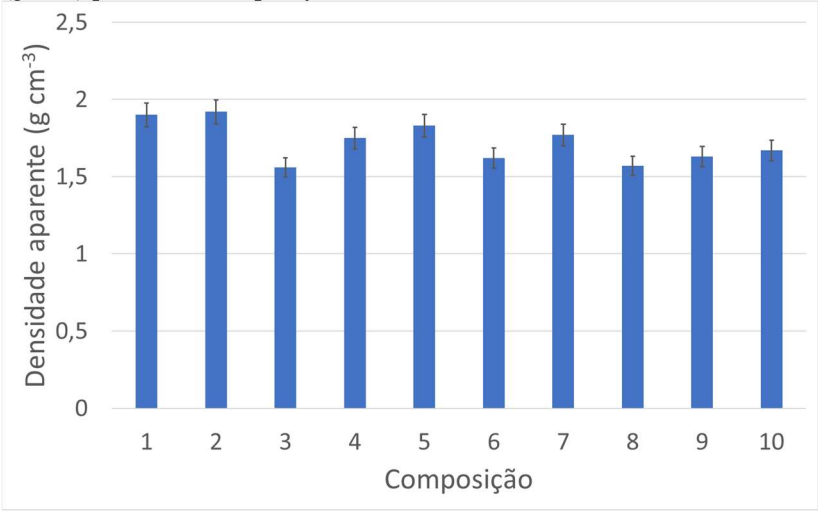
A equação de ajuste para o modelo quadrático para a densidade aparente após prensagem (equação 10), em função do teor mássico dos componentes, mostra que todas as matérias-primas individualmente aumentam a densidade aparente após a prensagem (coeficientes com valores positivos).

$$DAP_{\text{prens.}} = +1,91 \cdot x_{\text{caulim}} + 1,89 \cdot x_{\text{feldspato}} + 1,58 \cdot x_{\text{albita}} - 0,8 \cdot x_{\text{caulim}} \cdot x_{\text{feldspato}} + 0,29 \cdot x_{\text{caulim}} \cdot x_{\text{albita}} - 0,66 \cdot x_{\text{albita}} \cdot x_{\text{feldspato}} \quad (10)$$

5.2.2 Densidade aparente após queima

Os resultados para a densidade aparente após a queima são apresentados na figura 16 para todas as composições. Cada valor é a média obtida pela medida da densidade aparente de sete corpos de prova ensaiados para cada composição.

Figura 16. Média dos resultados para densidade aparente após a queima (g/cm^3) para cada composição



Fonte: Autor, 2018

Pela análise de variância para a densidade aparente após queima (tabela 7), percebe-se maior significância para a função quadrática (maior valor de F), com confiabilidade dos resultados obtidos de 99%, dada pelo valor de p.

Tabela 7. Análise de variância para a densidade aparente após queima ($\times 10^{-2}$).

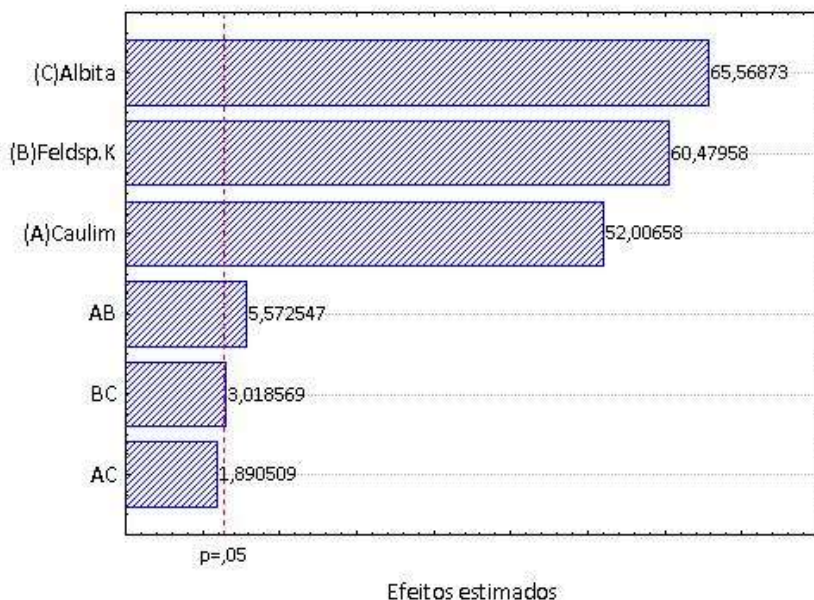
| | SQ | v | MQ | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|---------|--------|---|--------|-------|---|-------|--------|-------|----------------|
| Efeitos | | | | Erro | | | | | |
| L | 14,1 | 2 | 7,05 | 5,9 | 7 | 0,844 | 835,8 | 0,014 | 0,705 |
| Q | 5,41 | 3 | 1,8 | 0,5 | 4 | 0,125 | 1442 | 0,013 | 0,975 |
| C | 0,0357 | 1 | 0,0357 | 0,464 | 3 | 0,155 | 23,078 | 0,664 | 0,977 |
| T | 20 | 9 | 2,22 | | | | | | |

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q e C referem-se aos modelos linear, quadrático e cúbico, respectivamente.
Fonte: Autor, 2018

A figura 17 apresenta o diagrama de Pareto para a densidade aparente após queima. Os fatores individuais, as matérias-primas, apresentaram maior significância estatística sobre a densidade aparente

após a queima ao nível de 95%. A albita e o feldspato potássico (K) tiveram maior efeito sobre esta propriedade. As interações entre caulim e feldspato K e entre ambos os feldspatos tiveram significância marginal.

Figura 17. Diagrama de Pareto para a densidade aparente após queima (g/cm^3).



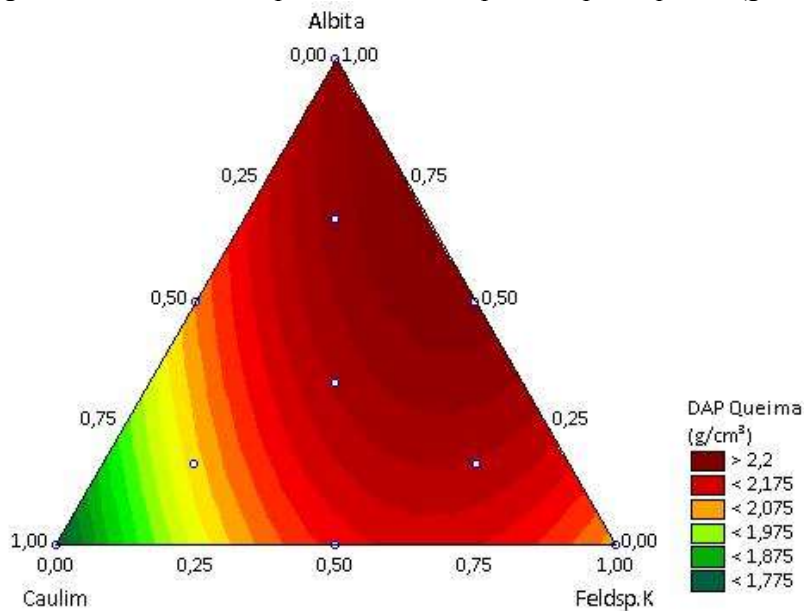
Fonte: Autor, 2018

A partir da ANOVA os resultados para a densidade aparente após a queima foram representados graficamente como curva de nível, figura 18. Pelo gráfico percebe-se que a albita e o feldspato potássico aumentam a densidade aparente das amostras após a queima, e o caulim a diminui.

A albita apresenta 8,5% de óxido de sódio em sua composição, e menor teor de alumina, o que a torna um fundente mais enérgico em relação ao feldspato potássico, mesmo que este apresente ~15% de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos em sua composição, frente a ~10% da albita.

Com relação à distribuição de tamanhos de partículas (DTP), as matérias-primas apresentam diâmetros médios similares, adequados para a densificação das amostras durante a queima.

Figura 18. Curva de nível para a densidade aparente após a queima (g/cm^3).



Fonte: Autor, 2018

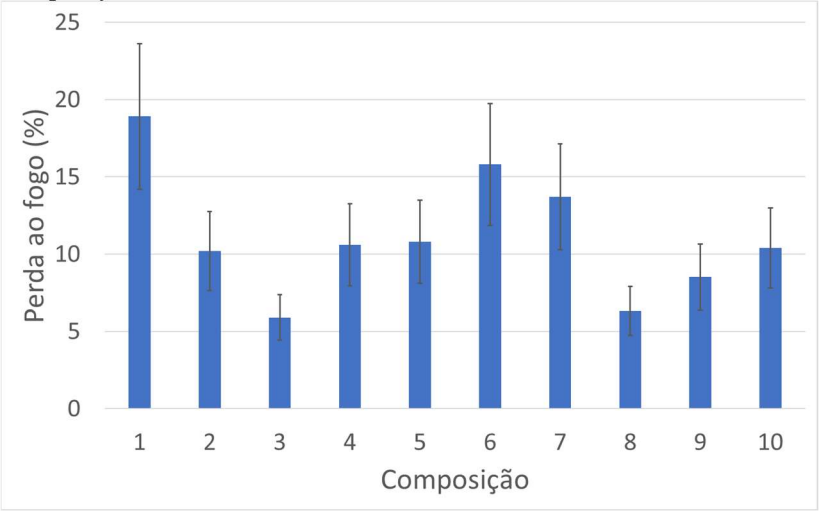
O ajuste dos resultados observados ao modelo quadrático estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,98$. A equação de ajuste para o modelo quadrático para a densidade aparente após a queima (equação 11) mostra que todas as matérias-primas e suas interações aumentam a densidade aparente (coeficientes com valores positivos).

$$DAP_{\text{queima}} = +1,77 \cdot x_{\text{caulim}} + 2,1 \cdot x_{\text{feldspato}} + 2,23 \cdot x_{\text{albita}} + 0,88 \cdot x_{\text{caulim}} \cdot x_{\text{feldspato}} + 0,3 \cdot x_{\text{caulim}} \cdot x_{\text{albita}} + 0,48 \cdot x_{\text{albita}} \cdot x_{\text{feldspato}} \quad (11)$$

5.2.3 Perda ao fogo

A figura 19 apresenta os resultados de perda ao fogo para todas as composições. Os valores representam a média de sete corpos de provas ensaiados.

Figura 19. Média dos resultados de perda ao fogo (%) para cada composição.



Fonte: Autor, 2018.

A partir da tabela 8, os resultados para a perda ao fogo também foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfície de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Pela análise de variância para a perda ao fogo (tabela 8) percebe-se menor confiabilidade para os resultados desta propriedade ($p=0,15$ para a função linear), desta forma, a mesma não foi analisada neste estudo.

Tabela 8. Análise de variância para a perda ao fogo.

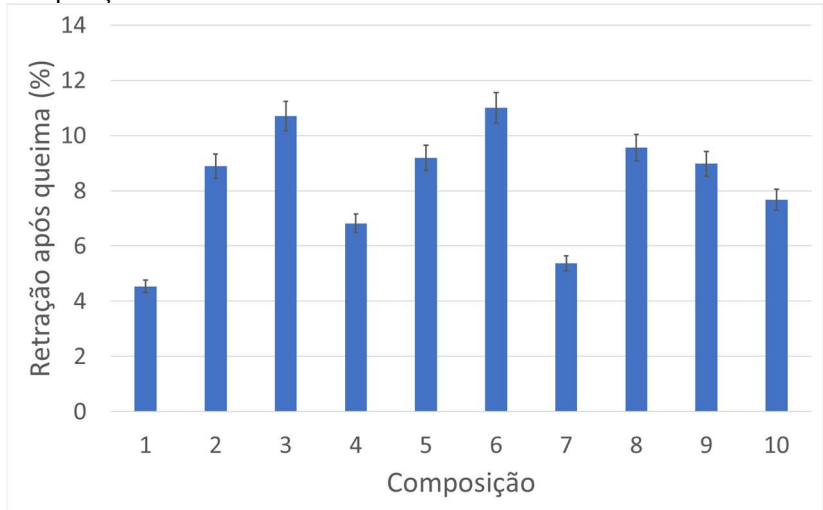
| | SQ | v | MQ | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|---|---------|---|------|------|---|------|-------|-------|----------------|
| | Efeitos | | | Erro | | | | | |
| L | 61,7 | 2 | 30,9 | 86,4 | 7 | 12,3 | 2,499 | 0,152 | 0,417 |
| Q | 58,5 | 3 | 19,5 | 27,9 | 4 | 6,98 | 2,793 | 0,173 | 0,812 |
| C | 7,78 | 1 | 7,78 | 20,1 | 3 | 6,72 | 1,159 | 0,361 | 0,864 |
| T | 148,2 | 9 | 16,5 | | | | | | |

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q e C referem-se aos modelos linear, quadrático e cúbico, respectivamente. Fonte: Autor, 2018.

5.2.4 Retração após queima

A figura 20 mostra os valores de retração após a queima para todas as composições, sendo esse valor a média da retração de queima de sete corpos de prova ensaiados para cada composição.

Figura 20. Média dos resultados para retração de queima (%) para cada composição.



Fonte: Autor, 2018.

Os resultados para a retração de queima foram analisados por análise de variância (ANOVA), tabela 9, sendo grafados como superfície de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Pela análise de variância para a retração de queima (tabela 9) percebe-se uma excelente confiabilidade dos resultados para a função linear ($p=0,00076$), indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,93%.

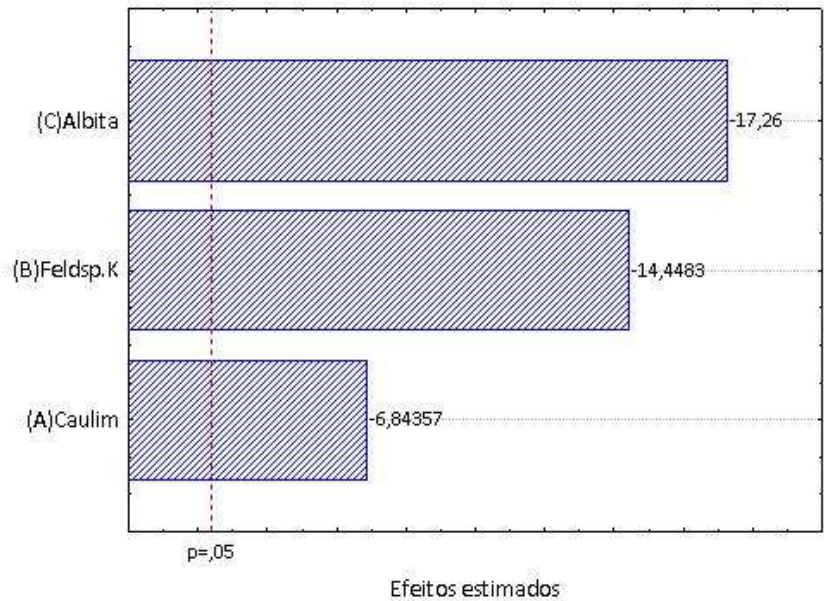
A figura 21 apresenta o diagrama de Pareto para a retração de queima. Pode-se perceber que todos os fatores, as matérias-primas, apresentaram significância estatística sobre a retração de queima ao nível de 95%. Ambos os feldspatos, sódico (K) e potássico (Na) tiveram maior efeito sobre esta propriedade em relação ao caulim.

Tabela 9. Análise de variância para a retração após queima.

| | SQ | v | MQ | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|---------|-------|---|------|------|---|-------|-------|----------|----------------|
| Efeitos | | | | Erro | | | | | |
| L | 36,2 | 2 | 18,1 | 5,34 | 7 | 0,763 | 23,7 | 0,000761 | 0,871 |
| Q | 0,781 | 3 | 0,26 | 4,56 | 4 | 1,141 | 0,228 | 0,873 | 0,89 |
| C | 2,17 | 1 | 2,17 | 2,39 | 3 | 0,797 | 2,72 | 0,197 | 0,942 |
| T | 41,6 | 9 | 4,62 | | | | | | |

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q e C referem-se aos modelos linear, quadrático e cúbico, respectivamente. Fonte: Autor, 2018.

Figura 21. Diagrama de Pareto para a retração de queima (%).

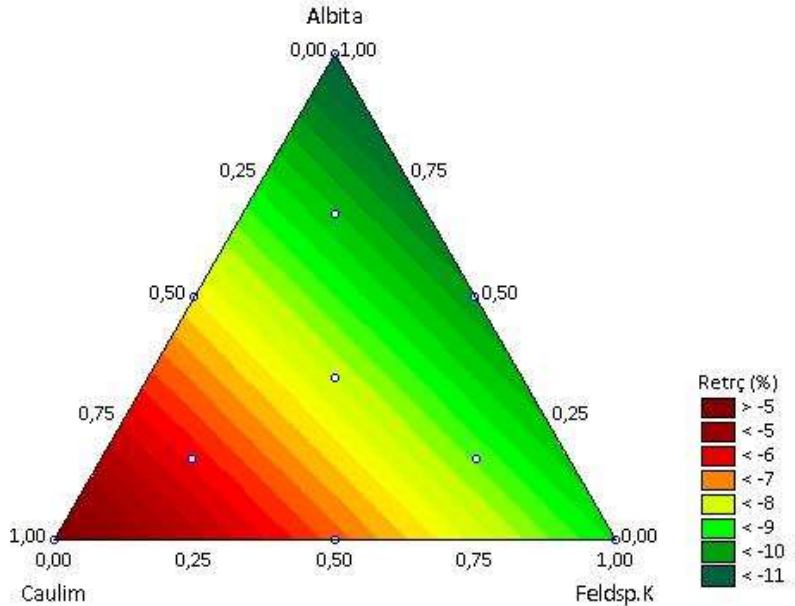


Fonte: Autor, 2018.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a retração de queima foram representados graficamente como curva de nível, figura 22. Percebe-se que a albita (feldspato sódico) causa maior retração de queima que o feldspato potássico (K), e que ambos causam grande retração em relação ao caulim. Esses resultados estão totalmente

coerentes com a literatura. Feldspatos são materiais fundentes (ou mineralizadores) formadores de fase líquida. O feldspato sódico em relação ao potássico favorece mais a formação de fase líquida, diminuindo a temperatura de sinterização, reduzindo a absorção de água e aumentando a retração de queima. O caulim é um material refratário, responsável pela plasticidade e estabilidade dimensional do porcelanato. A fase líquida formada pela fusão parcial ou total dos feldspatos durante a queima age sobre as partículas aproximando-as por ação da capilaridade, reduzindo o espaço entre elas e eliminando a porosidade, o que resulta na grande retração de queima causada pelos feldspatos.

Figura 22. Curva de nível para a retração de queima (%).



Fonte: Autor, 2018.

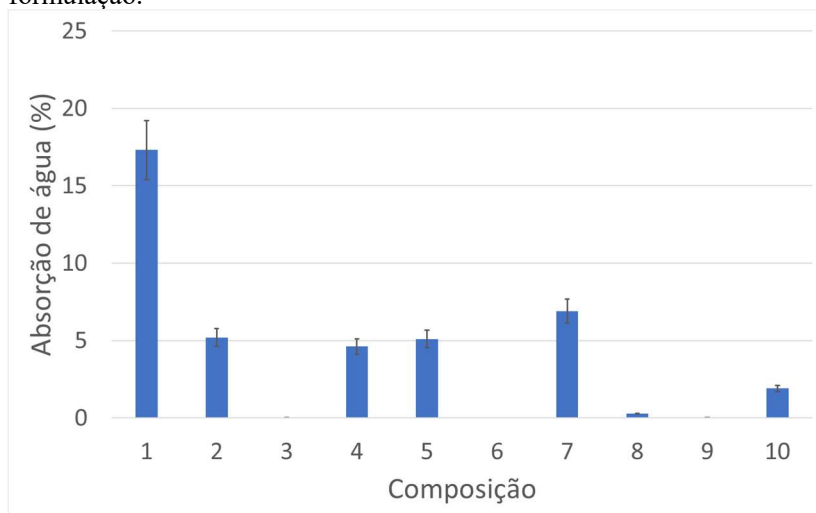
O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,87$. A equação de ajuste para o modelo linear para a retração após a queima (equação 12) mostra que todas as matérias-primas aumentam a RQ (coeficientes com valores positivos).

$$RQ = +4,41 \cdot x_{\text{caulim}} + 9,3 \cdot x_{\text{feldspato}} + 11,1 \cdot x_{\text{albita}} \quad (12)$$

5.2.5 Absorção de água

A figura 23 apresenta os resultados de absorção de água para todas as composições. Os valores de absorção de água são a média de sete corpos de provas ensaiados. Pode-se perceber que, para o ciclo de queima utilizado, patamar de 1200 °C durante 1 h de ciclo total, a albita (composição 3) e as formulações ricas em ambos os feldspatos (composições 6, 8 e 9) são aquelas que resultaram em porcelanato, ou seja, $AA < 0,5\%$. O feldspato potássico isoladamente, composição 2, não resultou em um material porcelânico para o ciclo de queima utilizado.

Figura 23. Média dos resultados de absorção de água (%) para cada formulação.



Fonte: Autor, 2018.

A análise de variância (ANOVA) para a absorção de água é mostrada na tabela 10. O gráfico de superfície de resposta é mostrado na figura 25. A ANOVA para a absorção de água (tabela 10) mostra que o modelo quadrático é o de maior significância estatística, pois apresenta o maior valor de F. A confiabilidade dos resultados para a função quadrática ($p=0,0025$) é muito alta, 99,7%.

Tabela 10. Análise de variância para a absorção de água (%).

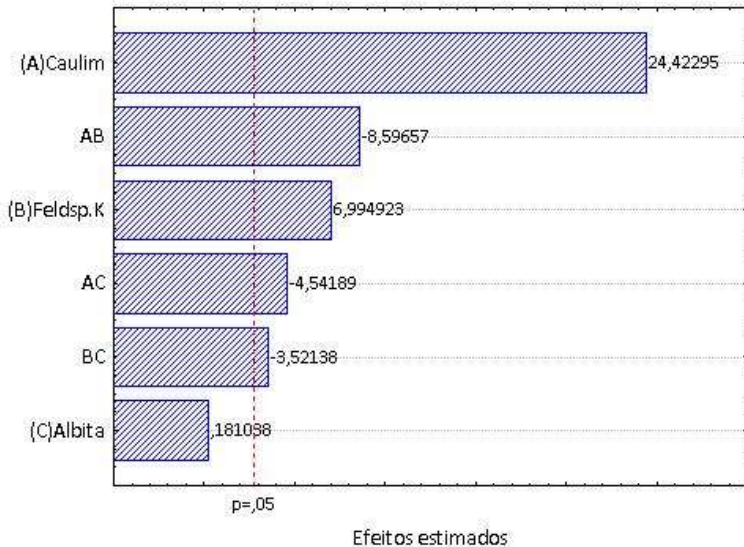
| | SQ | v | MQ | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|---------|-------|---|-------|-------|---|-------|-------|---------|----------------|
| Efeitos | Erro | | | | | | | | |
| L | 194 | 2 | 97,4 | 59,1 | 7 | 8,44 | 11,5 | 0,00608 | 0,767 |
| Q | 56,9 | 3 | 19 | 2,15 | 4 | 0,539 | 35,2 | 0,00246 | 0,992 |
| C | 0,106 | 1 | 0,106 | 2,045 | 3 | 0,683 | 0,155 | 0,72 | 0,992 |
| T | 253,8 | 9 | 28,2 | | | | | | |

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q e C referem-se aos modelos linear, quadrático e cúbico, respectivamente.

Fonte: Autor, 2018

A figura 24 apresenta o diagrama de Pareto para a absorção de água. O caulim foi o fator que apresentou maior significância estatística sobre a absorção de água ao nível de 95%. Ou seja, entre os três fatores principais do planejamento experimental, o caulim é a matéria-prima com maior efeito sobre o grau de absorção de água das amostras, aumentando a AA (valor positivo no diagrama). A interação entre o caulim e o feldspato potássico tende a diminuir a AA e o feldspato potássico tende a aumentá-la, porém seu efeito é menor que o do caulim.

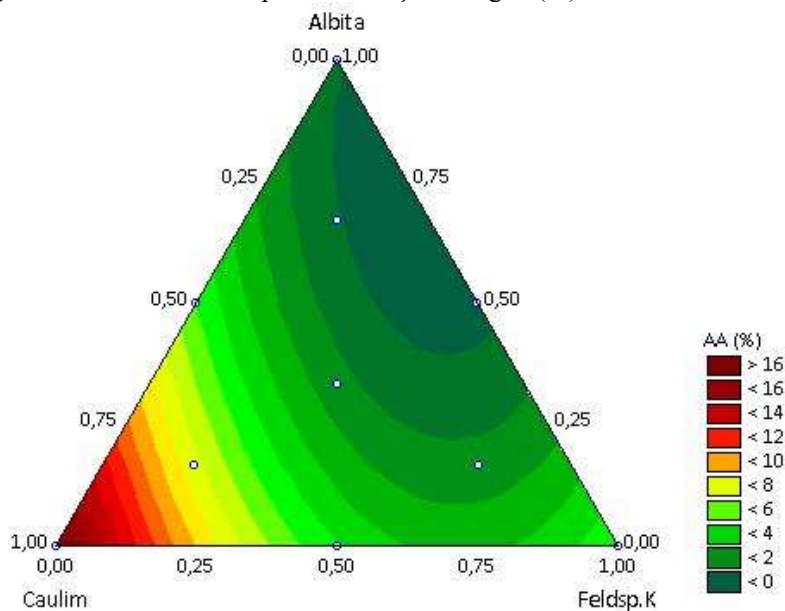
Figura 24. Diagrama de Pareto para a absorção de água.



Fonte: Autor, 2018.

A figura 25 mostra o gráfico da superfície de resposta para a absorção de água, representada como uma curva de nível bidimensional. Pelo gráfico percebe-se que ambos os feldspatos diminuem a absorção de água, enquanto o caulim aumenta o valor desta propriedade. Os resultados estão de acordo com aqueles de retração de queima, e com o que foi citado na revisão da literatura. O objetivo dos feldspatos é justamente favorecer a formação de fase líquida, obtendo-se um produto com baixa absorção de água e alta retração de queima, diferentemente dos caulins, que atuam na compactação como plastificantes e apresentam uma baixa retração na queima e alta absorção de água. O ajuste dos resultados observados ao modelo quadrático estudado é $R^2=0,99$.

Figura 25. Curva de nível para a absorção de água (%).



Fonte: Autor, 2018.

A equação de ajuste (modelo quadrático) para a absorção de água em função do percentual das matérias-primas, equação 13, mostra que o caulim, e em menor intensidade o feldspato potássico, aumentam a absorção de água das composições (coeficiente positivo). Todas as interações entre as matérias-primas diminuem (coeficientes negativos),

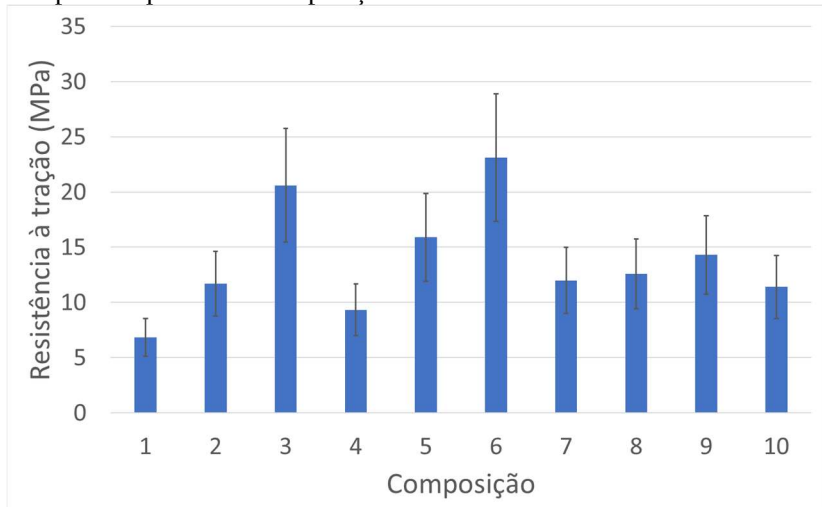
porém com menor significância estatística a 95 % de confiabilidade, conforme mostra o diagrama de Pareto.

$$AA = +17,3 \cdot x_{\text{caulim}} + 4,95 \cdot x_{\text{feldspato}} + 0,128 \cdot x_{\text{albita}} - 28,1 \cdot x_{\text{caulim}} \cdot x_{\text{feldspato}} - 14,8 \cdot x_{\text{caulim}} \cdot x_{\text{albita}} - 11,5 \cdot x_{\text{albita}} \cdot x_{\text{feldspato}} \quad (13)$$

5.2.6 Resistência mecânica à tração por compressão diametral

A figura 26 apresenta os resultados de resistência à tração por compressão diametral (MPa) para todas as composições. Os valores são a média de cinco corpos de provas ensaiados. Existe uma relação entre a porosidade do corpo cerâmico e a sua resistência mecânica, medida pela carga de ruptura (N), onde se pode verificar experimentalmente que quanto maior a porosidade menor a resistência mecânica e vice-versa. Percebe-se então que para o experimento que apresentou maior resistência mecânica, ou seja, uma qualidade técnica superior, a absorção de água é menor (menor a porosidade da peça). As composições 3 (100% albita), 6 (50% feldspato potássico e 50% albita), 8 (67% feldspato potássico e 16,5% albita) e 9 (16,5% feldspato potássico e 67% albita) apresentam a menor absorção de água e a maior resistência à tração.

Figura 26. Média dos resultados para resistência à tração (MPa) na compressão para cada composição.



Fonte: Autor, 2018.

A análise de variância (ANOVA) para a resistência à tração das amostras, determinada pelo ensaio de compressão diametral (ASTM C579), é mostrada na tabela 11. O gráfico de superfície de resposta é mostrado na figura 30. Neste caso, a ANOVA para a resistência à tração (tabela 11) mostra que o modelo linear é o de maior significância estatística, com maior valor de F. A confiabilidade dos resultados para a função linear ($p=0,011$) é de 98,9%.

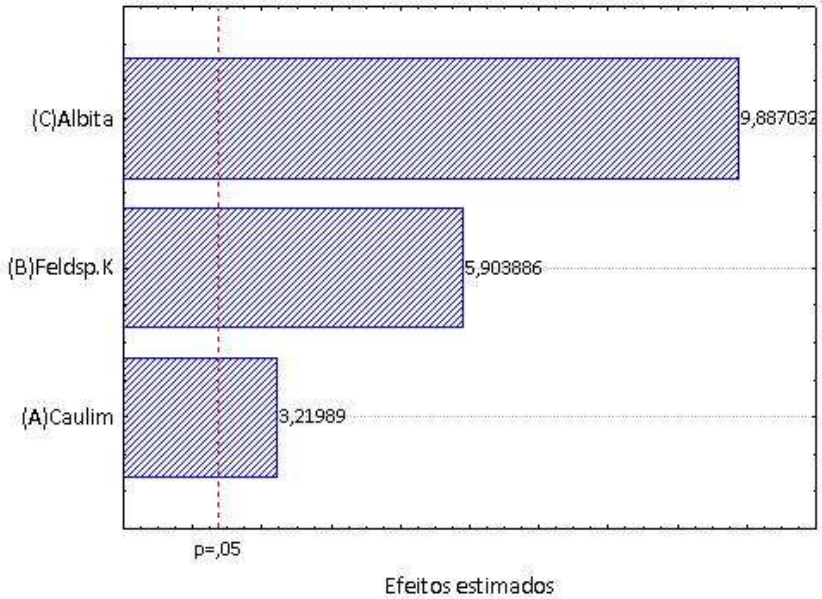
Tabela 11. Análise de variância para a resistência mecânica à tração por compressão diametral.

| | SQ | v | MQ | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|---|---------|---|------|------|---|------|-------|-------|----------------|
| | Efeitos | | | Erro | | | | | |
| L | 160,2 | 2 | 80,1 | 61 | 7 | 8,71 | 9,2 | 0,011 | 0,724 |
| Q | 16,7 | 3 | 5,58 | 44,2 | 4 | 11,1 | 0,504 | 0,7 | 0,8 |
| C | 24,7 | 1 | 24,7 | 19,5 | 3 | 6,51 | 3,8 | 0,147 | 0,912 |
| T | 221,1 | 9 | 24,6 | | | | | | |

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q e C referem-se aos modelos linear, quadrático e cúbico, respectivamente. Fonte: Autor, 2018.

A figura 27 apresenta o diagrama de Pareto para a resistência à tração. As matérias-primas analisadas individualmente foram os únicos fatores que apresentaram significância estatística sobre a resistência à tração ao nível de 95%. A albita é o fator que mais influi na resistência à tração, aumentando-a.

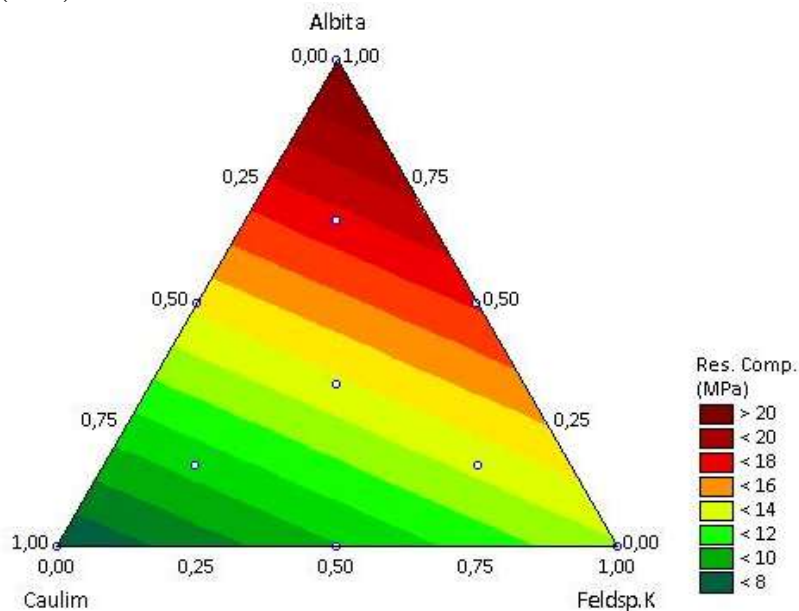
Figura 27. Diagrama de Pareto para a resistência à tração na compressão.



Fonte: Autor, 2018.

A figura 28 mostra o gráfico da superfície de resposta para a resistência à tração. Pelo gráfico percebe-se que a albita aumenta a resistência à tração das amostras a valores acima de 20 MPa, enquanto o caulim resulta em valores menores que 8 MPa. Esse resultado está de acordo com a literatura que indica que os feldspatos atuam no sentido de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima, e são, portanto, materiais responsáveis pela redução da porosidade, pois o líquido formado durante a queima tende a preencher os espaços vazios, reduzindo assim os índices de absorção de água e aumentando os valores de resistência mecânica (carga de ruptura). O ajuste dos resultados observados ao modelo linear é de $R^2=0,72$.

Figura 28. Curva de nível para a resistência à tração na compressão (MPa).



Fonte: Autor, 2018.

A equação de ajuste (modelo linear) para a resistência à tração na compressão em função do percentual das matérias-primas, equação 14, mostra que individualmente todas as matérias-primas aumentam a resistência à tração das formulações (coeficientes positivos).

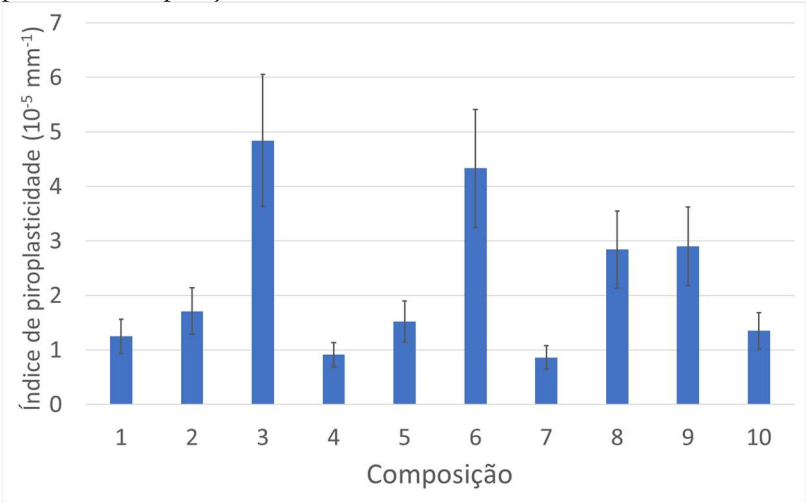
$$R_{tração} = +7,0 \cdot x_{caulim} + 12,8 \cdot x_{feldspato} + 21,5 \cdot x_{albita} \quad (14)$$

5.2.7 Deformação piroplástica

A figura 29 apresenta os resultados de Índice de piroplasticidade ($\times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$). Os valores representam a média de três corpos de provas ensaiados. A maior deformação piroplástica (maior índice) ocorre para as composições 3 (100% albita), 6 (50% feldspato potássico e 50% albita), 8 (67% feldspato potássico e 16,5% albita) e 9 (16,5% feldspato potássico e 67% albita), justamente aquelas que apresentam a menor absorção de água e a maior resistência à tração. Estas composições são aquelas

formadas por albita pura ou para a combinação de ambos os feldspatos (feldspato K e albita).

Figura 29. Média dos resultados de Índice de piroplasticidade ($\times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$) para cada composição.



Fonte: Autor, 2018.

A análise de variância (ANOVA) para o índice de piroplasticidade é mostrada na tabela 12. O gráfico de superfície de resposta é mostrado na figura 31. A ANOVA para o índice de piroplasticidade (tabela 12) mostra mais uma vez que o modelo linear é o de maior significância estatística, tendo o maior valor de F. A confiabilidade dos resultados para a função linear ($p=0,00954$) é de 99%.

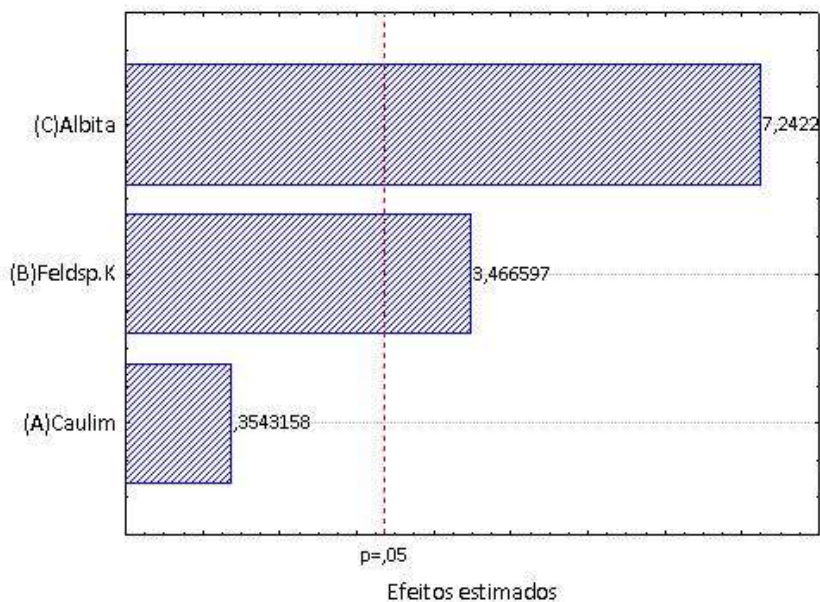
Tabela 12. Análise de variância para a deformação piroplástica ($\times 10^{-11}$).

| | SQ | v | MQ | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|---------|------|---|------|------|---|------|-------|---------|----------------|
| Efeitos | | | | Erro | | | | | |
| L | 134 | 2 | 66,8 | 48,1 | 7 | 6,87 | 9,72 | 0,00954 | 0,735 |
| Q | 37,4 | 3 | 12,5 | 10,6 | 4 | 2,66 | 4,69 | 0,0847 | 0,941 |
| C | 2,46 | 1 | 2,46 | 8,18 | 3 | 2,73 | 0,901 | 0,413 | 0,955 |
| T | 182 | 9 | 20,2 | | | | | | |

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q e C referem-se aos modelos linear, quadrático e cúbico, respectivamente. Fonte: Autor, 2018.

A figura 30 apresenta o diagrama de Pareto para o índice de piroplasticidade. O caulim foi o único fator que não apresentou significância estatística sobre o índice de piroplasticidade ao nível de 95%. Ambos os feldspatos afetam significativamente o índice de piroplasticidade das amostras, principalmente o feldspato sódico (albita).

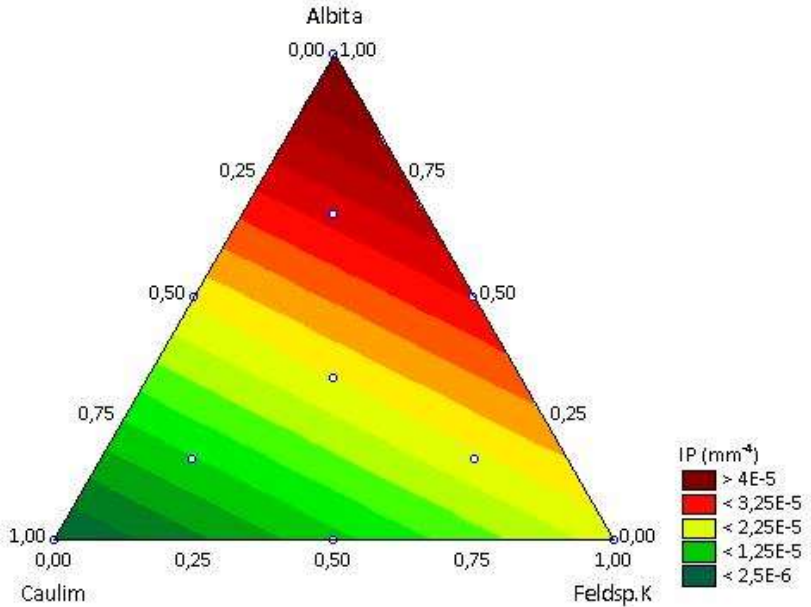
Figura 30. Diagrama de Pareto para o índice de piroplasticidade.



Fonte: Autor, 2018.

A figura 31 mostra o gráfico da superfície de resposta para o índice de piroplasticidade, representada como uma curva de nível bidimensional. Pelo gráfico percebe-se que a albita aumenta o índice de piroplasticidade para valores $> 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, enquanto o caulim resulta em valores de $\text{IP} < 0,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Este comportamento é atribuído ao fato de que o sódio é um fundente mais enérgico do que o potássio, e, portanto, a fase vítrea foi formada a temperaturas mais baixas para o feldspato sódico e uma quantidade maior de líquido se formou a uma dada temperatura. Essa fase vítrea possui uma viscosidade baixa em temperaturas elevadas, que ocasiona a deformação piropelástica das peças. O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é de $R^2=0,74$.

Figura 31. Curva de nível para o índice de piroplasticidade ($\times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2018.

A equação de ajuste (modelo linear) para o índice de piroplasticidade em função do percentual das matérias-primas, equação 15, mostra que apenas a argila plástica tende a diminuir, ainda que marginalmente, o índice de piroplasticidade das formulações (coeficiente negativo). Ambos os feldspatos aumentam esta propriedade (coeficientes positivos), o que comprova os resultados mostrados no diagrama de Pareto.

$$IP = +0,216 \times 10^{-5} \cdot x_{\text{caulim}} + 2,12 \times 10^{-5} \cdot x_{\text{feldspato}} + 4,42 \cdot x_{\text{albita}} \quad (15)$$

Bresciani *et al.* (2013), em um estudo sobre deformação piropástica em porcelanatos durante a queima, sugere introduzir feldspato potássico e diminuir o feldspato sódico, pois isto favoreceria a formação de fase vítrea mais viscosa e assim mais estável. Ele também sugere aumentar a proporção de materiais argilosos e complementares,

pois isto aumentaria o teor de alumina, e assim a formação de fases minerais estruturais do tipo mulita.

Isto está de acordo com os resultados deste trabalho, uma vez que as formulações 4 (50% de Caulim e 50% de feldspato potássico), 7 (67% de caulim, 16,5% de feldspato potássico e 16,5% de albita) e 10 (33% de caulim, 33% de feldspato potássico e 33% de albita) apresentaram os menores índices de piroplasticidade.

Melchiades *et al.* (2014), em um estudo sobre piroplasticidade em porcelanatos, sugere que a piroplasticidade parece ser mais dependente das características da fase líquida do que do volume da mesma. Neste sentido, formulações com proporções maiores de feldspato potássico e mais materiais argilosos diminuiriam o índice de piroplasticidade, pois favoreceriam a formação de uma fase líquida mais viscosa. Os resultados obtidos neste estudo também demonstram isso. As formulações com os maiores percentuais de feldspato potássico e caulim apresentaram IP menores.

6 CONCLUSÃO

As cerâmicas para revestimento brasileiras são compostas por matérias-primas plásticas, geralmente caulins de granulometria muito fina ou argilas plásticas de queima branca, e por feldspatos sódicos e potássicos. As cerâmicas para revestimento brasileiras, principalmente as de absorção de água inferior a 0,5%, ao contrário das europeias, não utilizam quartzo em sua composição. O quartzo presente nas cerâmicas brasileiras é resultado ou de contaminação das matérias-primas ou de formação durante o processo de queima. Desta forma, neste trabalho foram utilizados um caulim e dois feldspatos, uma albita e um feldspato sódico-potássico, para composição de cerâmicas utilizando o método de planejamento de misturas com objetivo de determinar o efeito de cada matéria-prima e suas interações sobre as propriedades das composições obtidas, principalmente a deformação pirolástica. As principais conclusões obtidas foram:

A análise da densidade aparente das formulações após a prensagem demonstrou que o feldspato potássico e o caulim aumentaram a densidade das peças após a prensagem. Estes, ocasionaram o aumento desta propriedade, devido à presença de argilominerais plásticos, como demonstrado pela DRX, onde se verificou a presença de caulinita e mica muscovita no caulim, e de mica muscovita, como elemento acessório, na amostra de feldspato potássico. A albita contém apenas albita e quartzo, minerais não plásticos.

Os ensaios de densidade aparente após a queima, demonstraram que as matérias-primas albita e o feldspato potássico (K) tiveram maior efeito sobre esta propriedade, aumentando a densidade aparente após a queima, enquanto que o caulim diminuiu. A albita apresenta 8,5% de óxido de sódio em sua composição, e menor teor de alumina, o que a torna um fundente mais enérgico.

Das 10 formulações analisadas apenas as composições 3 (100% albita), 6 (50% feldspato potássico e 50% albita), 8 (67% feldspato potássico e 16,5% albita) e 9 (16,5% feldspato potássico e 67% albita), apresentaram $AA < 0,5\%$.

Os valores de retração após a queima mostraram que as formulações com maiores percentuais de feldspato apresentaram os índices mais elevados. Também se verificou que a albita (feldspato sódico) ocasionou maior retração de queima que o feldspato potássico (K), e que ambos causam maior retração em relação ao caulim. O feldspato sódico favoreceu mais a formação de fase líquida, diminuindo

a temperatura de sinterização, reduzindo a absorção de água e aumentando a retração de queima.

A fase líquida formada pela fusão parcial ou total dos feldspatos durante a queima agiu sobre as partículas aproximando-as por ação da capilaridade, reduzindo o espaço entre elas e eliminando a porosidade, o que resultou na grande retração de queima causada pelos feldspatos.

As formulações que apresentaram os menores índices de AA, também foram aquelas que apresentaram os valores mais elevado de resistência mecânica devido sua baixa porosidade. Isto já era esperado, uma vez que há uma relação entre a porosidade do corpo cerâmico e sua resistência mecânica.

Estas mesmas formulações (3, 6, 8 e 9), entretanto, foram as que apresentaram os maiores índices de piroplasticidade.

O estudo demonstra que, o óxido de sódio, por ser um fundente mais enérgico do que o de potássio, resulta na formação de fase vítrea a temperaturas mais baixas, e consequentemente, uma quantidade maior de fase líquida se forma na temperatura de patamar de queima. Essa fase vítrea possui uma viscosidade baixa em temperaturas elevadas, que ocasiona a deformação piropelástica das peças.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Repetir o experimento utilizando diferentes graus de sinterização e ciclos de queima, e avaliar a influência destes no índice de piroplasticidade.

Substituir o feldspato sódico pelo feldspato lítico e avaliar como este influencia no índice de piroplasticidade.

REFERÊNCIAS

- ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial parte III; variáveis do processo de compactação. **Cerâmica Industrial**. Janeiro/Fevereiro; 2001.
- AIREY, A. C.; BIRTLES, J. F. Pyroplastic deformation of whiteware bodies. **Science of whitewares**. England: American Ceramic Society. p.225–234, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 15463:2007: **Revestimentos Cerâmicos: Porcelanato**. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS - ANFACER. **Louças Sanitárias e Congêneres**. Disponível em:<<http://www.anfacer.org.br>>. Acessado em 06 de fevereiro de 2016.
- BAUCIA JR., J. A.; KOSHIMIZU, L.; GIBERTONI, C.; MORELLI, M. R. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, vol.56, n.339, pp.262-272, 2010.
- BERNARDIN, A. M. **Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida**. 2006. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- BERNARDIN, A. M.; MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. Pyroplasticity in porcelain tiles. **Materials Science and Engineering**, v. A 427, p. 316-319, 2006.
- BIFFI, G. **Il Gres Porcellanato: Manuale di Fabricazione e Tecniche di Impegno**. Faenza editrice, Faenza, 1997.
- BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3ª ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 262p., 2002.
- BIONDIV, J. C.; MOSER, D.; M. R. FAGUNDES, M. R.; NIEDZIELSKI, O.; LOPES, A. P.; BAHNIUK, J.; SILVEIRA, L. S. Características físicas dos minérios de caulim das minas floresta,

Cavalheiro, Turvo e Kowalski, em Campo Alegre (SC), e de Trigolândia (PR). **Cerâmica**. v.46, n.298, p.67-75. 2000.

BRANCO, P. de M. **Dicionário de Mineralogia e Gemologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 608 p. il.

BRESCIANI, A.; SPINELLI, B. Deformação Piroplástica em Porcelanato Durante a Queima e Variações de Planaridade Após a Queima. **Cerâmica Industrial**. Volume 18 - Número 4 - Julho/Agosto – 2013.

BUCHTEL, A. M.; CARTY, W. M.; NOIROT, M. D. Pyroplastic Deformation Revisited. In: W. M. Carty (Org.); **Whitewares and Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings**. John Wiley & Sons, Inc. p.25–42. 2004.

CALLISTER JÚNIOR., W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7ª Edição, New York, John Wiley & Sons, 2007.

CORNELL, J.A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data**. Second edition, John Wiley & Sons, New York, NY, 1990.

COELHO, A. C. V; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**, 3º ed. revisada. e atual. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.: Rio de Janeiro, 152p., 1976.

DE NONI JR, A. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**. 2007. 125 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DA SILVEIRA, G. C. L. **Uso de resíduos e de minerais de pegmatito da região do Seridó, RN e de argilas portuguesas em formulações de grês porcelanato**. 194 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-graduação

em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2010.

DE SOUSA, T. M. A. **Proposta de desenvolvimento de massa cerâmica para porcelanato com incorporação de resíduo de vidro de lâmpadas fluorescentes.** 71 f. Monografia (Bacharel em Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, RN. 2013.

DE OLIVEIRA, C. F. **Influência do teor de feldspato espodumênio e albita na sinterização de uma massa cerâmica triaxial.** 87 f. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei. 2012.

FARIAS, T. M. B. **Estudo das Propriedades termoluminescentes e de Absorção Ótica de oito Variedades de Quartzo.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP. 2008.

GEREMIAS, M. L. **Caracterização das argilas da bacia do Paraná, no sul de Santa Catarina, para uso na fabricação de pisos cerâmicos.** 2003. 225 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GEROTTO, M. V.; CABO, S. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V.C. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microsilica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, vol.46, no.300, p.200-209. Dez. 2000.

GOMES, C. F. **Argilas:** o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 1988.

ISOPPO, K. K. V. **Gênese e evolução da indústria cerâmica na região de Criciúma-SC.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Programa de Pós-Graduação em Geografia, Florianópolis, 2009.

LENGLER, H. C. M. **Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas,** Tese Dr., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

LIRA, H. L., NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e

produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v.8, n.3, p.110-117, 2013.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**, v.22, n.1, p.104-109, 1999.

MECHIADES, F. G.; DEL ROVERI, C.; SOTÉRIO, J.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O. Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte II: formato. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 06, n. 06, p.11-17, 2001.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.; SANTOS, L. R.; DONDI, M.; ZANELLI, C.; PAGANELLI, M.; MERCURIO, V. Deformação Piroplástica de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial**. Volume 19 - Número 1 - Janeiro/Fevereiro - 2014.

MENEGAZZO, A. P. M.; LEMOS, F. L. N.; PASCOAL, J. O. A.; GOUVEA, D.; CARVALHO, J. C.; NOBREGA, R. S. N. Grês Porcelanato. Parte I: uma abordagem mercadológica, **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 7-10, 2000.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª ed., Ed. da UNICAMP: Campinas, 2001.

PINNAVAIA T. J., BEALL G. W. **Polymer-Clay Nanocomposites**, John Wiley, 349p. 2000.

RAMBALDI, E.; CARTY, W. M.; TUCCI, A.; ESPOSITO, L. Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 727-733, 2007.

RESTREPO, J. J., DINGER, D. R. Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais Usando a Análise Dilatométrica. **Cerâmica Industrial**, v.8, 37-48p. 2003.

RIBEIRO, S.; STRECKER, K. e VERNILLI JR., F. Uso da técnica de dilatometria no estudo do efeito de diferentes aditivos na sinterização de Si₃N₄. **Cerâmica**, vol.46, n.297, pp.34-39. 2000.

SANCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCIA-TEM, J.; CANTAVELLA, V. Efeito da Composição das Matérias-Primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, vol.5, 15 – 22p. Setembro/Outubro, 2001

SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MORENO, A. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831-845, 2010.

SANTOS, T. F. A., ANDRADE, M. S. Avaliação dilatométrica da reversão das martensitas induzidas por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304, **Matéria**, v. 13, n. 4, p. 587-596, 2008.

SILVA, H. C.; SILVA, N. S.; HOTZA, D. Influência do quartzo na deformação pirolástica de porcelanas triaxiais. **Cerâmica Industrial**, São Carlos - SP, v. 9, n.5/6, p. 42-46, 2004.

SMITH, J. V.; BROWN, W. L. Feldspar minerals. New York, **Springer Verlag**. v. 1, 1988.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; MONTEIRO, S. N. Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulinítica e nefelina sienito. **Revista Cerâmica**, v. 54, n. 330. São Paulo, abr./jun., 2008.

WOLFF, E. **O Uso do Lodo de Estação de Tratamento de Água e Resíduos da Indústria de Celulose (Dregs, Grits, e Lama de Cal) na Produção de Cerâmica Vermelha**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Escola de Engenharia, Belo Horizonte-MG, 188 p. 2008.

ZANELLI, C.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; DONDI, M. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 357, issue 16-17, pp. 3251-3260, 2011.

APÊNDICE(S)

APÊNDICE A – Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente após prensagem (g/cm³) e após a queima (g/cm³), retração de queima (%), perda ao fogo (%), absorção de água (%), resistência à tração (MPa) na compressão e índice de piroplasticidade (cm⁻¹).

| Form. | Caul. | Feld. | Alb. | Dp (%) | Dq (%) | Rq (%) | PF (%) | AA (%) | σ _T (MPa) | IE (10 ⁻⁵ mm ⁻¹) |
|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|------------|------------|------------|----------------------|---|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 1,9 ±0,1 | 1,78 ±0,03 | 4,54 ±0,16 | 18,9 ±2,94 | 17,3 ±2,41 | 6,85 ±3,61 | 1,25 ±0,55 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 1,92 ±0,29 | 2,04 ±0,014 | 8,89 ±0,3 | 10,2 ±5,07 | 5,2 ±0,33 | 11,7 ±0,72 | 1,71 ±0,54 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | 1,56 ±0,02 | 2,24 ±0,017 | 10,7 ±0,45 | 5,89 ±5,29 | 0,02 ±0,04 | 20,6 ±2,31 | 4,84 ±0,003 |
| 4 | 0,5 | 0,5 | 0 | 1,75 ±0,003 | 2,13 ±0,02 | 6,82 ±0,15 | 10,6 ±5,13 | 4,6 ±0,45 | 9,33 ±0,91 | 0,91 ±0,51 |
| 5 | 0,5 | 0 | 0,5 | 1,83 ±0,05 | 2,1 ±0,026 | 9,19 ±0,17 | 10,8 ±2,97 | 5,1 ±0,23 | 15,9 ±1,46 | 1,52 ±0,28 |
| 6 | 0 | 0,5 | 0,5 | 1,62 ±0,12 | 2,26 ±0,1 | 11 ±0,46 | 15,8 ±3,58 | 0 0 | 23,1 ±7,66 | 4,33 ±2,13 |
| 7 | 0,67 | 0,165 | 0,165 | 1,77 ±0,03 | 2,01 ±0,025 | 5,37 ±0,09 | 13,7 ±3,62 | 6,9 ±0,77 | 12 ±0,92 | 0,86 ±0,2 |
| 8 | 0,165 | 0,67 | 0,165 | 1,57 ±0,09 | 2,25 ±0,008 | 9,57 ±0,78 | 6,33 ±7,5 | 0,27 ±0,41 | 12,6 ±3,38 | 2,84 ±2,00 |
| 9 | 0,165 | 0,165 | 0,67 | 1,63 ±0,03 | 2,21 ±0,073 | 8,98 ±0,48 | 8,51 ±2,57 | 0,03 ±0,01 | 14,3 ±2,62 | 2,9 ±0,07 |
| 10 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 1,67 ±0,004 | 2,19 ±0,3 | 7,67 ±0,73 | 10,4 ±3,65 | 1,9 ±0,21 | 11,4 ±2,77 | 1,35 ±0,37 |

Fonte: Autor, 2018.

